

基于二次谐波调制技术提高HONO测 灵敏度的方法研究

崔小娟 董凤忠* 张志荣 庞涛 夏滑 吴边 孙鹏帅

中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 亚硝酸是大气清道夫OH自由基的主要来源之一,其对大气氧化潜力的影响是近年来大气光物理化学研究的热点。但是亚硝酸在大气中的浓度非常低,且具有易反应性、可溶性和光解性,实时准确测量大气中的亚硝酸一直是一个难点。采用中红外 1255 cm^{-1} 室温连续量子级联激光器开展对痕量亚硝酸气体的探测方法研究,利用波长调制和谐波探测技术,将系统由原来在1 s积分时间内采用直接吸收方法的测量灵敏度 $6.95\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 提高到 $0.84\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。通过艾伦方差分析系统的噪声特性,得到系统的最佳积分时间为100 s,相应的探测限为 $0.34\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。利用该系统对实验室空气中的亚硝酸气体含量进行检测,证明该系统可以满足实际大气观测对检测限的要求。

关键词 光谱学;量子级联激光器;波长调制;亚硝酸;中红外

中图分类号 O433.1 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0630006

Studies on Improving Measurement Sensitivity of HONO Based on Second Harmonic Wavelength Modulation Technology

Cui Xiaojuan Dong Fengzhong Zhang Zhirong Pang Tao Xia Hua

Wu Bian Sun Pengshuai

Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract Nitrous acid is one of the major sources of atmospheric cleaner OH radical, and its impact on the atmospheric oxidation potential is the hotspot of the atmospheric physical chemistry research in recent years. However, due to the low concentration of nitrous acid in the atmosphere, and its reactivity, solubility and photolysis, real-time accurate measurement of nitrous acid is very difficult. The results of trace HONO detection using wavelength modulation technology based on the 1255 cm^{-1} room-temperature continuous wave quantum cascade laser are reported, the minimum detectable HONO concentration of $6.95\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ which is detected by direct absorption method reaches up to $0.84\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ in 1 s integrated time. The optimal integrated time of the system can reach 100 s by Allan variance analysis, the corresponding time detection limit is $0.34\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. HONO in the air of the laboratory is successfully detected using this system, which proves that the system can satisfy the requirements of detection limit for the actual atmospheric measurement.

Key words spectroscopy; quantum cascade laser; wavelength modulation; nitrous acid; mid-infrared

OCIS codes 300.6340; 300.6380; 280.1120; 140.5965

收稿日期: 2014-10-24; 收到修改稿日期: 2015-03-03

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(11204319, 11204320)、中国科学院科研装备研制项目(YZ201315)、教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2013]1792)

作者简介: 崔小娟(1982—),女,博士,副研究员,主要从事环境光学监测技术方面的研究。E-mail: aiofmcxj@163.com

*通信联系人。E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

1 引 言

亚硝酸(HONO)作为大气清道夫OH自由基的主要来源之一,对大气氧化潜力的影响一直是大气环境化学研究的热点^[1-2]。在紫外光照射下HONO易分解产生OH自由基^[3]:



OH自由基是光化学循环中产生臭氧的主要物质,臭氧可以导致所谓的光化学烟雾污染,同时OH自由基也影响着大气中大多数污染物的氧化和排除能力,大气中高达30%以上的OH自由基源自高浓度HONO的光解。因此,HONO直接影响了大气的氧化能力并间接地影响着大气光化学烟雾和对流层中臭氧的循环。HONO的浓度反映了大气污染程度,可以作为城市大气污染的典型代表物。另外HONO在室内空气中易与仲胺反应形成影响人类健康的致癌物质—亚硝胺(R_2NNO)^[4-6],所以实现大气环境中HONO的直接测量对研究光化学循环和人类健康具有重要的科学意义和实际价值。

HONO在大气中的浓度非常低(城市中HONO的浓度一般为 $0.21\sim 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$),且具有易反应性、可溶性和光解性,因此实时测量大气中的HONO需要仪器具有非常高的探测灵敏度和快的时间响应。可调谐激光吸收光谱(TDLAS)技术具有非常高的光谱分辨率,并具有高选择性、高灵敏度、实时快速等优点^[7]。纽约州立大学Li等^[8-9]用TDLAS方法分别实现了 $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的HONO最低探测限,但是在国内目前还仅限于一些常规污染物如CO、CO₂、CH₄、NH₃等的监测。

量子级联激光器(QCL)是目前唯一可以在 $4\sim 12 \mu\text{m}$ 波段实现室温环境下长期稳定运转的半导体激光器,近年来已经被成功用于红外光谱探测。脉冲式QCL因存在快速频率啁啾,限制了其在直接吸收光谱中的分辨率和光学腔系统中的应用,连续QCL因为本身的一些优点(更高的输出功率、室温操作、窄线宽)越来越成为高分辨率分子光谱检测的理想光源。随着其性能的不断改进,连续式QCL已经成为腔增强和腔衰荡等超高灵敏光谱技术中最具潜力的光源^[10]。

本文在之前报道的利用TDLAS技术测量HONO直接吸收光谱结果^[11]基础上,为了提高测量灵敏度,采用中红外 1255 cm^{-1} 室温连续量子级联激光器,开展了利用波长调制谐波探测技术对痕量HONO气体的检测方法研究,将系统由原来在1 s积分时间内采用直接吸收方法的测量灵敏度 $6.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 提高到 $0.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。通过艾伦方差分析系统的噪声特性,得到系统的最佳积分时间为100 s,相应的探测限为 $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。利用该系统对实验室空气中的HONO气体含量进行了检测,证明了该系统可以满足实际大气观测对检测限的要求。

2 测量原理与实验系统

2.1 测量原理

根据比尔-朗伯定律,强度为 I_0 ,频率为 ν 的单色激光,通过长度为 L 的吸收介质后,在接收端测得的强度为 I ,则在频率 ν 的直接吸收 $A(\nu)$ 可以表示为

$$A(\nu) = \ln \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right] = N\sigma(\nu)L, \quad (2)$$

式中 $I_0(\nu)$ 为入射光的强度, $I(\nu)$ 为透射光的强度, N 为吸收的分子数[molecules/cm³], $\sigma(\nu)$ 为与频率有关的吸收横截面[cm²/molecule], L 为吸收路径长度[cm]。积分吸收 A_t [cm⁻¹]可以表示为

$$A_t = \int A(\nu)d\nu = \int \ln \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right] d\nu = NL \int \sigma(\nu)d\nu = NLS, \quad (3)$$

式中 $S = \int \sigma(\nu)d\nu$ 为分子吸收线强[cm⁻¹/(molecule·cm⁻²)]^[12]。

当激光的中心频率 ν_c 受到频率为 ω 的调制波调制时,其瞬时频率可以表示为

$$\nu = \nu_c + \delta\nu \cos \omega t, \quad (4)$$

式中 $\delta\nu$ 为调制幅度。调制频率用 ω 表示,以便与光学频率 ν 区分。光通过样品池吸收后的强度可以用 $I(\nu_c)$ 的余弦傅里叶级数来表示:

$$I(\nu_c, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \nu_c \cos(n\omega t). \quad (5)$$

每个谐波分量 A_n 可以通过锁相放大器测得:

$$A_n(\nu_c) = \frac{2I_0}{\pi} \int_0^\pi \exp[-\sigma(\nu_c + \delta\nu \cos \theta)NL] \cos \theta d\theta, \quad (6)$$

式中 $\theta = \omega t$, 当吸收池中的痕量气体对光强的吸收 $\sigma(\nu)NL \ll 1$ 时, 得到

$$A_n(\nu_c) = \frac{2I_0NL}{\pi} \int_0^\pi -\sigma(\nu_c + \delta\nu \cos \theta) \cos \theta d\theta. \quad (7)$$

因此, 每个谐波分量直接与痕量气体的浓度 N 成正比。对(7)式中的 $\sigma(\nu)$ 进行泰勒级数展开则得到

$$A_n(\nu_c) = \frac{I_0NL2^{1-n}}{n!} \delta\nu^n \left. \frac{d^n \sigma}{d\nu^n} \right|_{\nu=\nu_c}. \quad (8)$$

由(8)式可得, 当调制信号幅值 $\delta\nu$ 较小时, A_n 正比于 $\delta\nu$, 随着 $\delta\nu$ 增加, A_n 也增大, 当 $\delta\nu$ 达到线宽时, A_n 达到最大值。随后, 再增大 $\delta\nu$, A_n 减小。使 A_n 达到最大值时的 $\delta\nu$ 被称为最优调制。调制深度是指调制信号的幅值与待测气体分子吸收线的半峰半宽 (γ) 的比值, 用参数 $m = \delta\nu/\gamma$ 表示, 在波长调制光谱技术中, 调制深度对系统的检测灵敏度是非常重要的。谐波信号的强度与调制参数有很大关系, 对于二次谐波探测, 最优调制 m 约为 $2.2^{[13-14]}$ 。一般情况下, 为了得到高的灵敏度, 调制幅度都被设置为接近这些最优化的值。但是也有采用小幅度调制的方案, 原因主要是可以减小谐波线型的宽度, 从而避免附近吸收线的干扰。

2.2 实验系统

实验装置原理图如图 1 所示, 具体的构成和原理已经在文献[11]中有详细介绍。这里只介绍波长调制部分, 函数发生器提供频率为 40 Hz 的锯齿波扫描电流, 同时与锁相放大器(SR830 DSP)提供的频率为 18 kHz 的正弦调制信号叠加在一起, 然后通过一个加法器将叠加信号送到激光器上进行波长调制。从光学路径长度为 158 m 的多次反射吸收池出来的光信号由 Vigo 探测器(PVI-4TE-10.6)接收, 由锁相放大器进行一次(1f)和二次谐波(2f)探测。

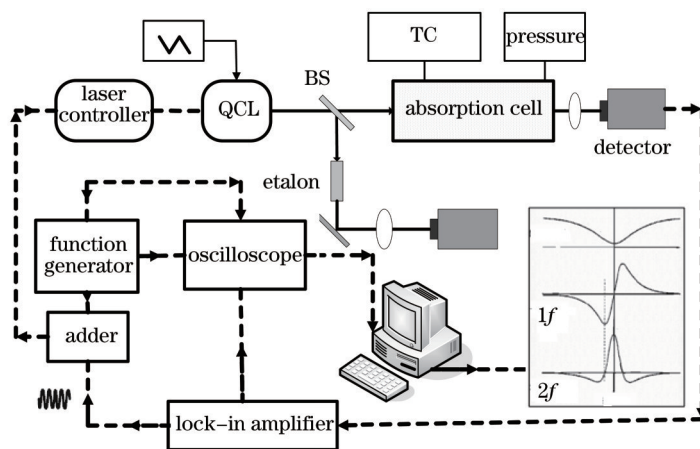


图 1 实验装置原理示意图. BS: 光束分束片; TC: 温度控制器

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system construction. BS: beam splitter; TC: temperature controller

3 实验结果分析

3.1 频率校准

一般实验记录的是谱线对应的数据点, 为了将数据点转换为相应的频率, 使用了一个自由光谱范围 (FSR) 为 0.03 cm^{-1} 的法布里-珀罗标准具。标准具谱线的峰峰值之间的距离在光学频域是一个常量, 也就是标准具的自由谱线范围。因此, 标准具的谱线反映了激光的频率与测量数据点之间的关系, 利用这种关系可以将吸光度转换到频域, 得到频域上的吸收谱线, 然后用理论上的跃迁线型去拟合这条谱线, 就能够得到气体的浓度。图 2 以甲烷 (CH_4) 为例描述了实验中使用的标准具干涉条纹以及相应频率的纯 CH_4 气体吸收线, 通过干涉条纹将采集到的数据点转换为对应的频率, 然后用从 HITRAN 数据库得到的 CH_4 吸收线的参数进行绝对频率校准。

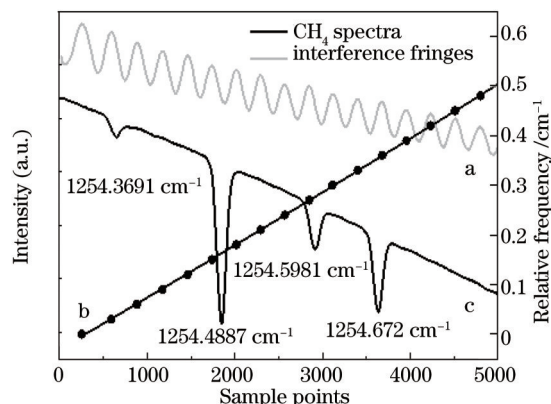


图2 曲线a为标准具干涉条纹;曲线b为干涉条纹峰的位置与相应的数据点之间的多项式拟合;
曲线c为HITRAN数据库得到的CH₄吸收线参数

Fig.2 Line a denotes interference fringes from a Fabry-Perot etalon; line b denotes polynomial fit to the fringe peak positions (dots) and the relative number of the acquired data points; line c denotes CH₄ absorption line parameters provided by the HITRAN database

3.2 HONO 直接吸收光谱测量

到目前为止国内外尚没有经过认证的HONO标准气体存在,因此实验中HONO气体由0.1%(质量浓度)NaNO₂溶液和0.2%(质量浓度)H₂SO₄溶液反应产生,具体过程在文献[11]中已有详细报道。HONO在1254.6~255.2 cm⁻¹范围内的吸收线参数可以从文献[15]中得到,然后根据3.1节描述的方法来校准HONO的绝对频率。将得到的HONO直接吸收光谱进行Voigt线型拟合(图3),再根据文献[11]中的方法,计算得出产生的HONO气体的平均浓度为21.55 mg/m³,剩余光谱的残差为3.9×10⁻⁴,相应的HONO最小可探测浓度为69.95 μg/m³,依据获得的HONO吸收光谱的信噪比,对应的1 s积分时间内的探测限大约为6.95 μg/m³,比文献[11]报道的探测限7.3 μg/m³略小(因为实验用的吸收池光学路径长度为158 m,所以探测限略小于文献[11]中的值)。图4为HONO气体浓度校准曲线,校准原理和过程参见文献[11]。通过计算得出HONO气体浓度为23.71 mg/m³,与利用光谱方法计算得到的浓度误差为9.1%,说明用光谱方法计算得到的HONO气体浓度值可以利用。

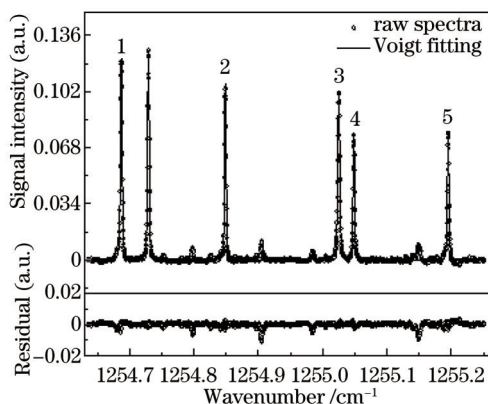


图3 HONO ν₃带直接吸收光谱(A_s=1,扫描频率2.5 kHz,气压1200 Pa)

Fig.3 HONO ν₃ band direct absorption spectra (A_s=1, scanning frequency is 2.5 kHz, pressure is 1200 Pa)

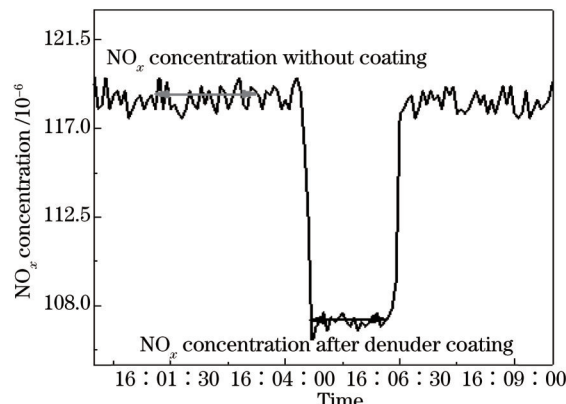


图4 HONO 浓度校准曲线

Fig.4 Calibration curve of HONO concentration

3.3 波长调制和谐波探测

因为直接吸收方法受到激光器、探测器和电路等低频噪声的影响,为了提高检测灵敏度,使HONO探测限降到亚微克每立方米量级从而适合于外场测量,在HONO测量实验中用到了调制光谱技术,同时也是室温连续QCL在高分辨率分子光谱研究中一个新的应用^[16-18]。该技术有两个方面的优点,首先它产生一个与痕量气体浓度直接成比例的谐波信号,而不像直接吸收测量方法那样,在大的信号上测量小的变化,这样减小了不稳定性,提高了系统检测灵敏度。另外,这种技术还可以在激光噪声被大大缩减的频率上检测信号^[19-20]。

在这一部分,详细讨论对分布反馈式(DFB)-QCL系统使用波长调制技术探测HONO光谱。激光器由叠加在一起的频率为40 Hz的锯齿波扫描电流信号和18 kHz的正弦电流信号调制,调制信号经过充满待测气

体的多次反射吸收池后到达红外探测器,用锁相放大器解调探测器探测到的信号,便可以得到一次谐波、二次谐波信号。在波长调制光谱实验中,最重要的工作是优化调制幅度从而使信号强度最大。图5(a)列出了气压为2016 Pa、波数为 1254.8489 cm^{-1} 的HONO气体吸收线在不同调制电压下的二次谐波信号,可以看出随着调制电压增加,二次谐波信号加宽而且幅值增大,调制电压与二次谐波信号幅值的关系如图5(b)所示,在调制电压为38 mV,时间常数为 $100\text{ }\mu\text{s}$,对应的调制系数为2.2时,二次谐波信号幅值达到最大。图6为HONO的直接吸收光谱与一次谐波和二次谐波信号的比较,得到的信噪比分别为60、470和360(光谱范围内吸收峰值与基线的标准方差的比值,所有光谱都是单次平均的结果)。相应于3.3节提到的1 s积分时间内 $6.95\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的直接吸收最小探测浓度,采用一次谐波和二次谐波探测后的最小可探测浓度分别约为 $0.84\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.15\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,与直接吸收相比,探测限分别提高了8倍和6倍。

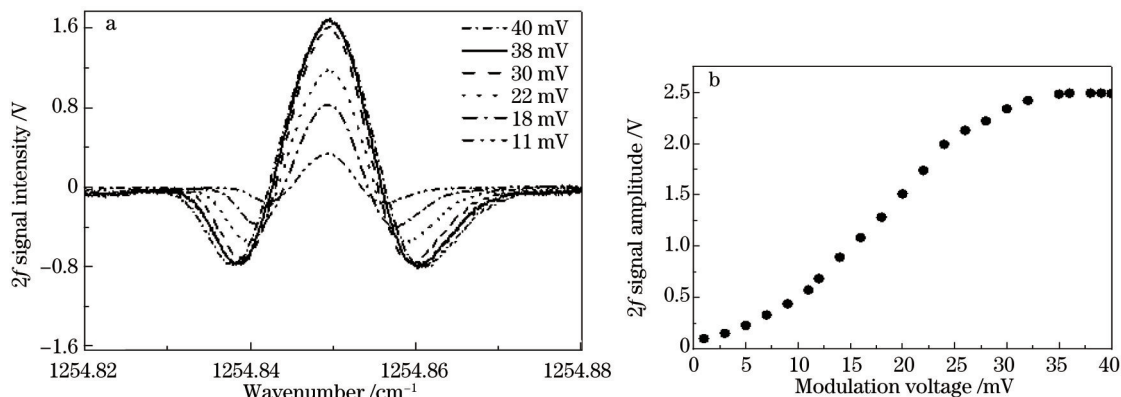


图5 (a) 不同调制电压下HONO气体的二次谐波信号,气压为2016 Pa,波数为 1254.8489 cm^{-1} ;
(b) 调制电压与二次谐波信号幅值的关系

Fig.5 (a) Second harmonic absorption signal of HONO at different modulation voltages, pressure is 2016 Pa, wavenumber is 1254.8489 cm^{-1} ; (b) relationship between modulation voltage and second harmonic absorption signal amplitude

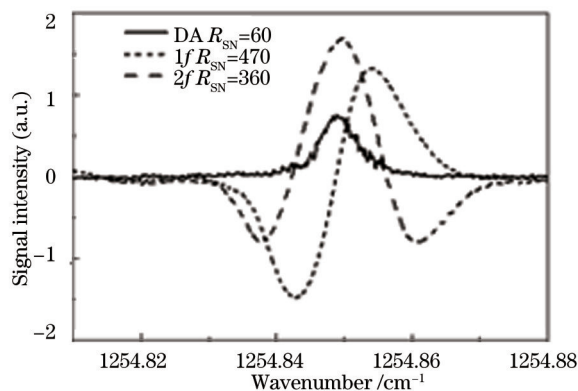


图6 HONO气体直接吸收光谱与波长调制后的谐波吸收信号(气压为2016 Pa)。DA: 直接吸收

Fig.6 HONO direct absorption spectra and harmonic signal after wavelength modulation
(pressure is 2016 Pa). DA: direct absorption

3.4 艾伦方差研究

系统稳定性是影响系统探测灵敏度的一个重要参数,而光谱平均通常是提高探测灵敏度的一个有效方法。从理论上讲,一个完美的稳定体系,可以通过无限次平均来获得非常高的探测灵敏度。然而,由于系统的不稳定性,如光源波长和强度随温度的改变,探测器暗噪声随温度的漂移等,任何一个实际的系统只在有限的时间内是稳定的,即存在一个最佳平均时间,最佳平均时间可以由艾伦方差来决定。

艾伦方差是20世纪60年代由Allan^[21]为研究振荡稳定性建立起来的时域分析方法,这种方法的特点是能够比较容易地对各种误差源的统计特性进行细致的表征和辨识,1993年Werle等^[22]首次将其用于描述TDLAS探测仪器的稳定性。

在此QCL实验系统中,系统的最佳平均时间用纯 CH_4 气体(为了在一定时间内保持一个稳定的浓度)做

艾伦方差分析来决定。实验记录了吸收池内充入纯 CH₄ 气体后的 1000 个连续的直接吸收光谱, 每个光谱的采集时间为 1 s (一次平均), 将 n 个记录的吸收峰值 $Y_n (n=1, 2, 3 \dots, 1000)$ 分成 M 组, 每组包含 K 个数据点, 然后分别对 M 个组内的 K 个数据进行平均, 第 i 组的 K 个数据平均的表达式为

$$X_i(K) = \frac{1}{K} \sum_{m=1}^K Y_{ik+m}, \quad i=0, 1, 2, \dots, M; \quad M = N/K - 1 \quad (9)$$

计算 CH₄ 吸收光谱的 M 组平均值 X_i 的艾伦方差表达式为

$$\sigma_A^2(K) = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M [X_{i+1}(K) - X_i(K)]^2 \quad (10)$$

图 7(黑色曲线)描述了一个以纯 CH₄ 时间测量系列为基础的二阶艾伦方差曲线, 相应的斜率 kt^{-1} (灰线) 表明了该装置的白噪声特征。从图中可以看出, 目前 QCL 系统的时间稳定性大约为 100 s, 这主要受 QCL 控制器的温度和电流稳定性限制, 相应的 100 s 积分时间内的探测限为 0.34 μg/m³, 可以用于探测城市大气中的 HONO。

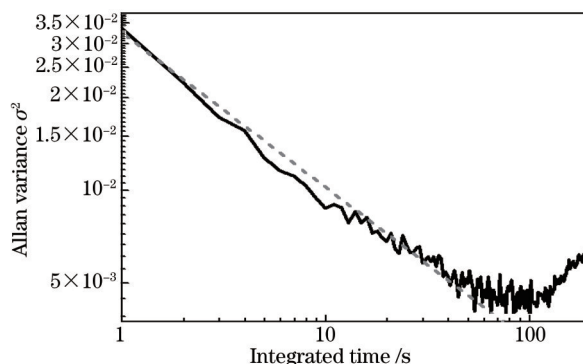


图 7 以纯甲烷时间测量系列为基础的艾伦方差曲线以及相应的表示白噪声特征的斜率

Fig.7 Second stage Allan deviation plot for time series measurements of pure CH₄ associated with a slope indicating white noise behavior of the instrument

3.5 室内 HONO 探测

为了检验这套装置的灵敏度, 对实验室内空气中的 HONO 气体含量进行了探测。图 8 是探测到的波数为 1254.6838 cm⁻¹, 气压为 4310 Pa, 积分时间为 1 s 的 HONO 的二次谐波信号, 实线为根据二次谐波线型进行最小二乘法拟合的结果, 计算出室内 HONO 的浓度为 9.44 μg/m³, 这可能是由于 NaNO₂ 溶液和 H₂SO₄ 溶液反应产生 HONO 气体的实验过程中, 实验装置有轻微漏气, 导致室内空气污染, HONO 浓度偏高。同时也说明这套装置的灵敏度与 3.2 节的推断基本一致, 下一步将通过进一步降低系统的噪声提高系统的稳定性, 将该装置应用到实际大气中的 HONO 检测。

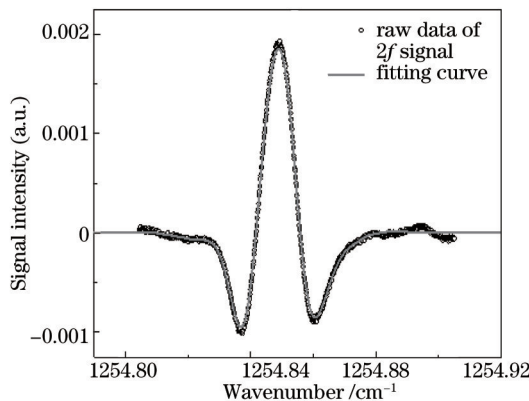


图 8 室内 HONO 二次谐波吸收信号(积分时间为 1 s)

Fig.8 Indoor HONO 2f absorption signal (integrated time is 1 s)

4 结 论

基于 8 μm (~1255 cm⁻¹) 室温连续 QCL 开展中红外 TDLAS 方法对 HONO 气体的快速痕量监测, 为了提高

探测灵敏度,开展了波长调制技术研究,得到1 s积分时间内的最低探测浓度为 $0.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由艾伦方差分析得到系统的最佳平均时间可达100 s,相应时间内的探测限为 $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。对实验室空气中的HONO气体进行了测量,得到其浓度为 $9.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。利用基于TDLAS方法的波长调制技术,可以对不同环境(如室内、污染地区等)空气中的HONO气体含量在短时间进行快速高灵敏检测,同时将为更好地理解HONO对大气氧化潜力的影响及对OH自由基的贡献提供技术手段。

参 考 文 献

- 1 J Kleffmann. Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer[J]. *Chemphyschem*, 2007, 8(8): 1137–1144.
- 2 M Levy, R Zhang, J Zheng, *et al.*. Measurements of nitrous acid (HONO) using ion drift–chemical ionization mass spectrometry during the 2009 SHARP field campaign[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 94(9): 231–240.
- 3 H Su, Y Cheng, R Oswald, *et al.*. Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals[J]. *Science*, 2011, 333(6049): 1616–1618.
- 4 S Wang, R Zhou, H Zhao, *et al.*. Long-term observation of atmospheric nitrous acid (HONO) and its implication to local NO_2 levels in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77(10): 718–724.
- 5 E G Alvarez, M Sorgel, S Gligorovski, *et al.*. Light-induced nitrous acid (HONO) production from NO_2 heterogeneous reactions on household chemicals[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 95(10): 391–399.
- 6 M Sleiman, L Gundel, J Pankow, *et al.*. Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential thirdhand smoke hazards[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(15): 6576–6581.
- 7 Chen Jiuying, Liu Jianguo, He Yabo, *et al.*. Scanning frequency optimization of laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(2): 0230003.
陈玖英, 刘建国, 何亚柏, 等. 激光吸收光谱技术中扫描频率的选择[J]. *光学学报*, 2013, 33(2): 0230003.
- 8 Y Q Li, J Schwab, K Demerjian. Fast time response measurements of gaseous nitrous acid using a tunable diode laser absorption spectrometer: HONO emission source from vehicle exhausts[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(4): L04803.
- 9 B H Lee, E C Wood, M S Zahniser, *et al.*. Simultaneous measurements of atmospheric HONO and NO_2 via absorption spectroscopy using tunable mid-infrared continuous-wave quantum cascade lasers[J]. *Applied Physics B*, 2010, 102(2): 417–423.
- 10 Tang Yuanyuan, Liu Wenqing, He Yabo, *et al.*. Experimental study on spectral characteristics of room temperature operated pulsed quantum cascade laser[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(24): 244206.
汤媛媛, 刘文清, 何亚柏, 等. 基于脉冲QCL光谱特性实验研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(24): 244206.
- 11 Cui Xiaojuan, Dong Fangzhong, Chen Weidong, *et al.*. Nitrous acid measurement based on room-temperature continuous wave quantum cascade laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(4): 0430002.
崔小娟, 董凤忠, 陈卫东, 等. 基于室温连续量子级联激光器的HONO气体检测[J]. *光学学报*, 2013, 33(4): 0430002.
- 12 X Cui, C Lengignon, T Wu, *et al.*. Photonic sensing of the atmosphere by absorption spectroscopy[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2012, 113 (11): 1300–1316.
- 13 W Zhao, X Gao, W Chen, *et al.*. Wavelength modulation off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near infrared[J]. *Applied Physics B*, 2007, 86(2): 353–359.
- 14 Sun Pengshuai, Zhang Zhirong, Xia Hua, *et al.*. Study on real-time temperature measurement based on wavelength modulation technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(2): 0230001.
孙鹏帅, 张志荣, 夏 滑, 等. 基于波长调制技术的温度实时测量方法研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(2): 0230001.
- 15 K H Becker, J Kleffmann, R Kurtenbach, *et al.*. Line strength measurements of trans-HONO near 1255 cm^{-1} by tunable diode laser spectroscopy[J]. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22(18): 2485–2488.
- 16 S Borri, S Bartalini, P D Natale. Frequency modulation spectroscopy by means of quantum-cascade lasers[J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2–3): 223–239.
- 17 Y A Bakhirkin, A A Kosterev, R F Curl, *et al.*. Sub-ppb nitric oxide concentration measurements using cw thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2006, 82(1): 149–154.
- 18 G Hancock, J H Helden, R Peverall, *et al.*. Direct and wavelength modulation spectroscopy using a cw external cavity quantum cascade laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(20): 201110.
- 19 Hu Yajun, Zhao Xuehong, Zhang Rui, *et al.*. Research on the effect of light intensity modulation on the line shape of the second harmonic in the wavelength modulation technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(11): 1130002.

- 胡雅君, 赵学珏, 张 锐, 等. 波长调制技术中光强调制对二次谐波线型的影响研究[J]. 光学学报, 2013, 33(11): 1130002.
- 20 Jia Liangquan, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.*. Effects of temperature and pressure changes on the second harmonic inversion results[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1215004.
- 贾良权, 刘文清, 刘建国, 等. 温度和压强变化对二次谐波反演结果的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1215004.
- 21 D W Allan. Statistics of atomic frequency standards[J]. Proceedings of the IEEE, 1966, 54(2): 221-230.
- 22 P Werle, R Mucke, F Slemr. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS)[J]. Applied Physics B, 1993, 57(2): 131-139.

栏目编辑: 吴秀娟