

基于频分复用波长调制光谱的 NO₂ 及 NH₃ 浓度测量

陈祥^{1,2}, 阚瑞峰¹, 杨晨光¹, 胡迈¹, 姚路¹, 范雪丽¹, 何亚柏¹, 裴晓凡¹, 刘建国¹

¹中国科学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;

²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230022

摘要 基于中红外量子级联激光器(QCL)以及频分复用波长调制光谱技术,实现了 NO₂ 及 NH₃ 的高精度同时测量。对中心频率在 1600.0 cm⁻¹ 及 1103.4 cm⁻¹ 附近的两支 QCL 施加不同频率的正弦调制,利用数字锁相技术得到了测量信号在不同解调频率上的二次谐波信号。搭建了一套基于该技术的开放式空气中 NO₂ 及 NH₃ 的测量系统,多次反射池的光程为 60 m。利用 25 cm 长的参考池进行浓度标定,发现系统在较大的浓度范围内具有优良的线性响应。两种气体的检测限均小于 10⁻⁹ 量级。使用系统进行了 24 h 的气体监测,测量结果与参考仪器的结果吻合较好。

关键词 测量; 环境光学; 中红外吸收光谱; 频分复用波长调制; 量子级联激光器

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0512004

Concentration Measurements of NO₂ and NH₃ Based on Wavelength-Modulation Frequency-Division-Multiplexing Spectroscopic Technique

Chen Xiang^{1,2}, Kan Ruifeng¹, Yang Chenguang¹, Hu Mai¹, Yao Lu¹, Fan Xueli¹,
He Yabai¹, Pei Xiaofan¹, Liu Jianguo¹

¹Key Lab of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230022, China

Abstract Based on the mid-infrared quantum cascade laser (QCL) and wavelength-modulation frequency-division multiplexing spectroscopic technique, the simultaneous and high-sensitive NO₂ and NH₃ concentration measurements are realized. The QCLs with central frequencies around 1600.0 cm⁻¹ and 1103.4 cm⁻¹ are modulated at different frequencies. With the digital lock-in technique, the second harmonic signals are obtained by demodulating the original signals at different frequencies. A measurement system with a 60 m open-path multi-pass cell is developed for simultaneous monitoring of NO₂ and NH₃ in the air. A 25-cm-long reference gas cell is used to calibrate the system and it is found that the excellent linear response of the system occurs within a wide range of concentration. The detection limits for two kinds of gases are smaller than 10⁻⁹. The real-time gas monitoring during 24 h is performed with this system and the measurement results show a good agreement with those given by the reference instruments.

Key words measurement; environmental optics; mid-infrared absorption spectroscopy; wavelength-modulation frequency-division multiplexing; quantum cascade laser

OCIS codes 120.0280; 300.6340; 140.5965; 280.1120

1 引言

作为二次细颗粒物的主要前体物,NO₂ 参与的

相关化学反应会破坏地球臭氧层,导致地球表面受到更严重的紫外辐射^[1],且空气中较高浓度的 NO₂ 是酸雨以及光化学烟雾形成的前提条件之一^[2]。

收稿日期: 2017-11-14; 收到修改稿日期: 2017-12-30

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0201103)

作者简介: 陈祥(1991—),男,博士研究生,主要从事基于中红外量子级联激光器气体监测方面的研究。

E-mail: xchen@aiofm.ac.cn

导师简介: 阚瑞峰(1977—),男,博士,研究员,主要从事光学与光谱学监测方面的研究。E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn (通信联系人)

NH_3 是氮含量最丰富的分子之一,对大气化学及环境有着重大影响^[3]。它是空气中主要的碱性气体,可以有效中和各类酸性气体^[4]。然而,空气中 NO_2 及 NH_3 的浓度较低,通常为 10^{-9} 量级,且 NH_3 具有较强的吸附性,这为上述两种气体的快速高精度测量带来一定困难。

直接吸收光谱技术^[5-7]具有高灵敏度、高选择性和快速测量等特点。而波长调制光谱技术(WMS)通过增大检测频率来减小低频噪声,可以进一步提高检测灵敏度^[8-10]。近年来,基于WMS的 NO_2 及 NH_3 测量被广泛应用于环境监测和医疗诊断中。Tuzson等^[11]搭建了基于量子级联激光器(QCL)的 NO_2 测量系统,该系统安装在海拔3850 m的山峰上,用来评估对流层 NO_2 的背景浓度变化。系统数据采集平均时间达180 s时检测限(体积分数,全文同)为 3×10^{-12} ,但线性响应浓度上限(体积分数,全文同)为 4.5×10^{-8} 。为了测量呼出气中的 NH_3 浓度,Owen等^[12]设计了基于免标定WMS技术的 NH_3 传感器。传感器采用长度为76.45 m的低压抽取式吸收池,检测限为 7×10^{-9} 。但抽取式测量池在采样时容易造成 NH_3 的吸附,引起测量结果偏差。普林斯顿大学的Miller等^[13]设计了基于开放式测量池的 NH_3 测量装置,避免了由吸收池壁 NH_3 吸附带来的测量误差,该装置在0.1 s的响应时间下可得到 1.5×10^{-10} 的检测限。当需要测量多种气体分子时,可以控制两支激光器工作在不同的调制频率上,即频分复用模式,并对测量信号在各自频率上进行谐波解调,最终得到各自的浓度信息。Oh等^[14]于1998年对近红外频分复用WMS的可行性作了详细的阐述与论证。2017年,Yu等^[15]利用低压抽取式测量池以及频分复用WMS实现了空气中NO及 NO_2 的同时测量,两种气体的最低检测限均小于 1×10^{-9} 。目前,国内基于开放式多次反射池及中红外频分复用WMS的气体测量研究鲜有报道。

本文采用高热负载(HHL)封装的在 1600.0 cm^{-1} 及 1103.4 cm^{-1} 附近波段工作的QCL以及开放式多次反射池,搭建了空气中 NO_2 及 NH_3 的测量系统。利用频分复用WMS,控制两支激光器工作于不同的调制频率,并用不同频率的数字锁相放大器对光谱信号进行解调以实现两种气体的同时测量。频分复用技术实现了单个扫描周期内两种气体浓度的反演,可以有效提高多组份气体测量系统的时间响应。开放式测量池的设计避免了气体采样环节,进一步提高了系统的响应速度,消除了由气体吸附造成的

测量误差。为了验证系统的可靠性,对该系统进行了24 h的测量实验,测量结果与参考仪器的结果具有良好的一致性。

2 实验方法

2.1 实验原理

当激光器的注入电流受到频率为 ω 的正弦波调制时,激光器的出光频率 $\nu(t)$ 和出光光强 $I(t)$ 可以表示为

$$\nu(t) = \nu_0 + a \cos(\omega t), \quad (1)$$

$$I(t) = \bar{I}_0 + i_1 \cos(\omega t + \phi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \phi_2), \quad (2)$$

式中 ν_0 为出光中心频率; \bar{I}_0 为平均出光强度; t 为时间; a 为调制幅度,其典型值与吸收线宽在同一量级; i_1 和 i_2 为强度调制线性项和非线性项的幅值; ω 为角调制频率; ϕ_1 和 ϕ_2 为强度调制线性项和非线性项的相位。在大多数情况下, i_2 远小于 i_1 ,非线性项的影响可以忽略。当激光器出射光强穿过吸收气体时,透过率 $\tau(\nu, \nu_0)$ 由Beer-Lambert定律得到,即

$$\tau(\nu, \nu_0) = \exp[-PXL \cdot S(T)\varphi(\nu, \nu_0)], \quad (3)$$

式中 $S(T)$ 为温度 T 下的吸收线强(以下简称线强), P 为气压, X 为气体浓度, L 为光程, $\varphi(\nu, \nu_0)$ 为线型函数。对于谐波探测,在弱吸收条件下,对透过率表达式作傅里叶变换,结合Beer-Lambert定律可以得到 k 次谐波分量表达式为

$$H_0(\bar{\nu}, \nu_0, a) = \frac{S(T)PXL}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi(\nu, \nu_0) d\theta, \quad (4)$$

$$H_k(\bar{\nu}, \nu_0, a) = \frac{S(T)PXL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi(\nu, \nu_0) \cos(k\theta) d\theta, \quad (5)$$

式中 H_0 为零阶谐波强度幅值, $\bar{\nu}$ 为谱线中心波长, θ 为相位角, H_k 为 k 阶谐波。

在实验中,通过数字锁相放大器获得一次和二次谐波信号,用一次谐波信号对二次谐波信号作归一化处理,可以消除光强抖动对测量结果的影响。归一化后的二次谐波信号光强 I' 可以表示为

$$I' \propto S(T)PXL, \quad (6)$$

在气体线强、气压和光程确定的条件下,气体浓度与归一化的二次谐波峰峰值成正比,通过标定的方法可以得到准确的气体浓度。在长期测量中,通过实时监测环境温度及空气气压来修正线强及浓度值。当测得的吸收光谱信号包含不同频率的谐波信号时,可以利用不同频率的数字锁相放大器获得各自

的二次谐波信号,以实现同时监测的目的。

2.2 光谱特征分析

由于测量用的吸收池为开放式,空气中的 H_2O 、 CO_2 以及其他气体分子吸收谱线的压力展宽会对 NO_2 及 NH_3 的吸收线造成干扰。对于中红外波段 1600.0 cm^{-1} 附近的 NO_2 吸收线及 1103.4 cm^{-1} 附近的 NH_3 吸收线,其线强较强且与空气中其他气体的吸收谱线交叠较小,适用于上述两种气体的测量。为了进一步论证选择谱线的可行性,利用 Voigt 线性函数对 NO_2 、 NH_3 及空气中具有典型浓度的干扰气体在 1600.0 cm^{-1} 附近及 1103.4 cm^{-1} 附近的吸收线进行模拟计算。其中 NO 浓度(体积分数,全文同)为 1×10^{-8} , NO_2 浓度为 4×10^{-8} , NH_3 浓度为 1.5×10^{-8} , O_3 浓度为 8×10^{-8} , CO_2 浓度为 4×10^{-4} , CH_4 浓度为 1.8×10^{-6} , SO_2 浓度为 5×10^{-9} , H_2O 浓度为 2.0% ;温度为 296 K ,气压为 1 个标准大气压(101.325 kPa),光程为 60 m ,模拟结果如图 1 所示。 NO_2 及 NH_3 谱线的干扰主要是附近的 H_2O 吸收造成的,但 H_2O 吸收谱线在该波段比较平坦,即相应的二次谐波幅值很小。进一步模拟相应的谐波信号,结果如图 2 所示。当空气中的 H_2O 浓度(体积分数,全文同)由 0.0% 变化至 2.0% 时,会对 NO_2 及 NH_3 的归一化二次谐波信号峰峰值分别造成 0.7% 及 0.18% 的偏差。空气中其他气体的干扰可以忽略。在实际应用中,首先测得没有气体时两支激光器的出射光强信号,并在此基础上模拟出对应的 H_2O 归一化二次谐波信号,以此作为背景信号用以消除 H_2O 的影响。 H_2O 浓度一般选取为某一测量区域一段时间内的平均值。由于在短时间内 H_2O 浓度的变化较小,因此测量偏差可以忽略。由以上分析可知, 1600.0 cm^{-1} 附近及 1103.4 cm^{-1} 附近的吸收线分别适合于 NO_2 及 NH_3 的测量。

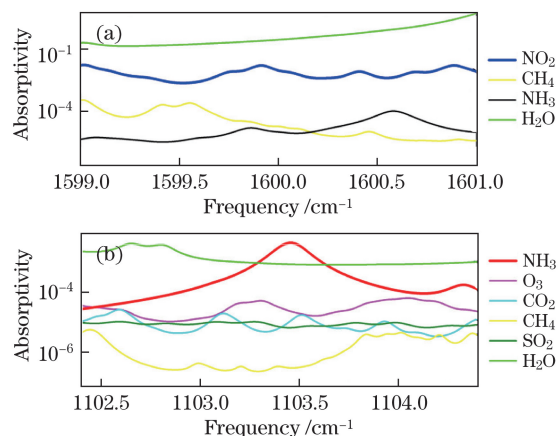


图 1 模拟的气体吸收光谱

Fig. 1 Simulated absorption spectra of gases

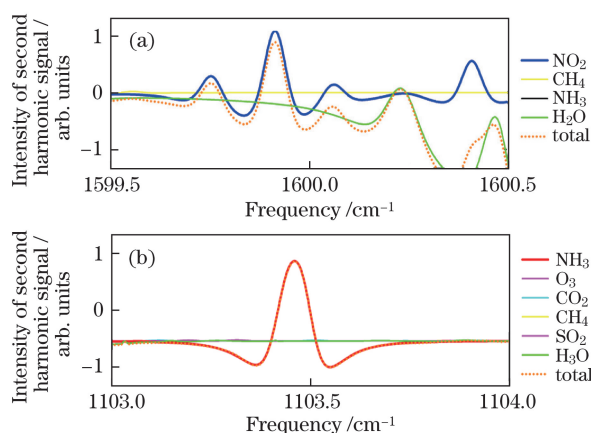


图 2 模拟的气体吸收光谱二次谐波信号

Fig. 2 Simulated second harmonic signals of absorption spectra

3 实验装置

实验装置示意图如图 3 所示,其中 DAC 为数字模拟转换器。两支由日本滨松光电子公司生产的 LE 型 QCL 安装在精确控温的半导体制冷片上,外壳控温精度为 $\pm 0.15\text{ }^\circ\text{C}$ 。选择美国波长光电公司的

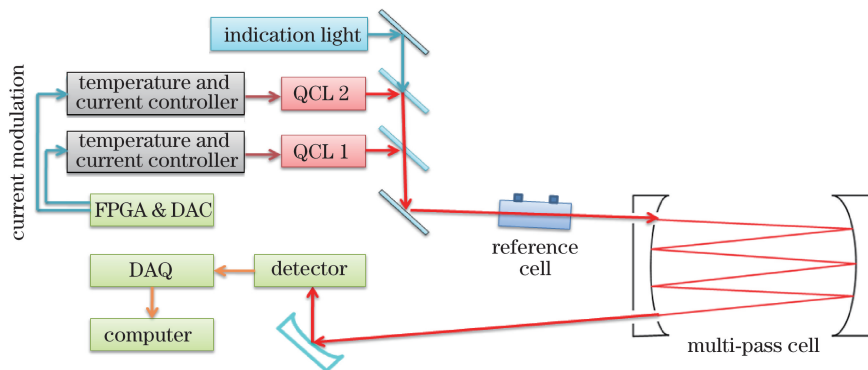


图 3 实验装置原理图

Fig. 3 Schematic of experimental apparatus

PTC10K-CH 型激光器温控模块, 电流模块为美国波长光电公司的 PLD1250 型电流模块。绿光激光器用作指示光。频分复用信号由现场可编程门阵列 (FPGA) 产生, 信号精度为 14 bit, 两支 QCL 的扫描信号频率均为 200 Hz, NO₂ 激光器的调制频率为 20 kHz, NH₃ 激光器的调制频率为 25 kHz。其中温控模块、电流模块以及信号产生电路散热良好, 结合外壳精确控温可以较好地抑制激光器的波长漂移。光束合束由二向色镜组成的合束系统实现, 其中反射镜表面镀金膜 (反射率大于 99%), 分束器两面针对不同波长镀介质膜 (反射率大于 93%, 透射率大于 90%)。光束经过参考池后进入多次反射池, 参考池长度为 25 cm, 直径为 2.5 cm。多次反射池两边为镀金曲面镜 (反射率大于 99%), 直径为 10.2 cm, 单次光程为 0.87 m, 光束来回反射 69 次, 有效光程为 60 m。设计的多次反射池直径较大, 可以使相邻两光斑距离较远。

出射光信号由焦距为 50.4 mm 的离轴抛物面镜聚焦至波兰 Vigo 公司的 PC-2TE 型 MCT 红外光电探测器上, 信号采集由数据采集 (DAQ) 卡实现, 采样精度为 14 bit, 采样率为 4 MHz, 200 组原始数据作累加平均计算。频分复用光谱信号同时被两个数字锁相放大器解调, 以分别求得 NO₂ 及 NH₃ 的浓度信息。同时, 使用美国 OMEGA 公司的 iBTHX 型温度气压监测仪实时监测环境温度及气压, 用来实时修正吸收线强及测量浓度, 温度测量精度为 0.5 °C, 气压测量精度为 2 mbar (1 bar=0.1 MPa)。

4 实验结果与讨论

4.1 调制参数优化

开放式测量池的体积较大且 NH₃ 具有很强的吸附性, 在进行调制参数优化或者对系统直接进行标定时会引入较大的误差。根据参考文献[16]中关于等效光程换算的相关描述, 可以将一个长度为 25 cm 的参考池串联在光路中间, 用于系统的参数测量与优化。当进行参数优化及标定时, 将开放式的测量池密封起来并向其中持续通入高纯 N₂, 以消除空气中 NO₂ 及 NH₃ 的浓度波动带来的影响。当进行实时测量时, 打开开放式测量池, 并对参考池中持续通入高纯 N₂, 待较长时间后密封参考池。

在测量中, 激光器电流模块的输出电流与输入电压成正比, 激光器调制深度由调制电压决定, 因此需要调节调制电压来获得最大化的归一化二次谐波信号。控制两支激光器同时工作, 密封测量池并持

续通高纯 N₂, 轮流向参考池中持续通入固定浓度的 NO₂ 及 NH₃ 标气, 待气体稳定后调节调制电压并记录解调信号的峰峰值, 实验结果如图 4 所示。NO₂ 在调制电压为 120 mV 时解调信号的峰峰值达到最大, 而 NH₃ 在调制电压为 260 mV 时解调信号的峰峰值达到最大。因此 NO₂ 的调制电压选择为 120 mV, NH₃ 的调制电压选择为 260 mV。

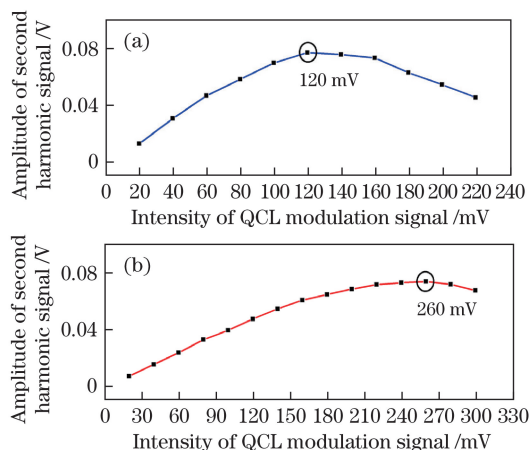


图 4 不同调制电压下的归一化的二次谐波峰峰值。
(a) NO₂; (b) NH₃

Fig. 4 Normalized second harmonic peak value under different modulation voltages. (a) NO₂; (b) NH₃

实验中, 密封测量池并持续通高纯 N₂, 将 6×10^{-5} 的 NO₂ 及 6×10^{-5} 的 NH₃ 按照相同流量通入参考池, 保持气体流通, 待较长时间后采集 NO₂ 及 NH₃ 的归一化的二次谐波光谱信号, 结果如图 5 所示, 其中实线是在两支激光器同时工作时得到的, 虚线是只有一支激光器工作时得到的。图 5(a) 和图 5(b) 中两条曲线的测量时间间隔很短, 气体浓度

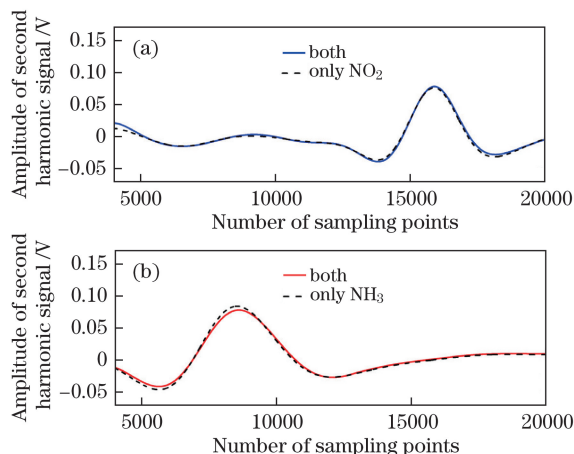


图 5 不同条件下测得的二次谐波信号。(a) NO₂; (b) NH₃
Fig. 5 Second harmonic signals measured under different conditions. (a) NO₂; (b) NH₃

波动可以忽略。由频分复用 WMS 与 WMS 解调得到的信号几乎一致,但在二次谐波信号附近存在一定偏差,这主要是探测器的非线性响应造成的^[15]。比较同时测得的频分复用 WMS 信号,NO₂ 及 NH₃ 信号并没有交叉干扰。

4.2 系统标定

为了记录系统对不同浓度气体的响应,密封测量池并持续通高纯 N₂,依次向参考池中通入不同浓度的 NO₂ 标气 (2×10^{-5} , 4×10^{-5} , 6×10^{-5} , 8×10^{-5}), NH₃ 标气 (2×10^{-5} , 4×10^{-5} , 6×10^{-5} , 8×10^{-5}) 以及高纯 N₂。由于 NH₃ 具有吸附性,因此设置了相对较大的气体流量 (5 L/min),使 NH₃ 在参考池内壁上的吸附和挥发在较短的时间内达到平衡。待每种浓度气体的解调信号稳定后,保持气流稳定,连续记录 10 min 谐波信号的峰峰值并计算平均值。实验结果如图 6 所示,可以看出,两种气体标定曲线的线性度 (R^2) 较好且均大于 0.997。

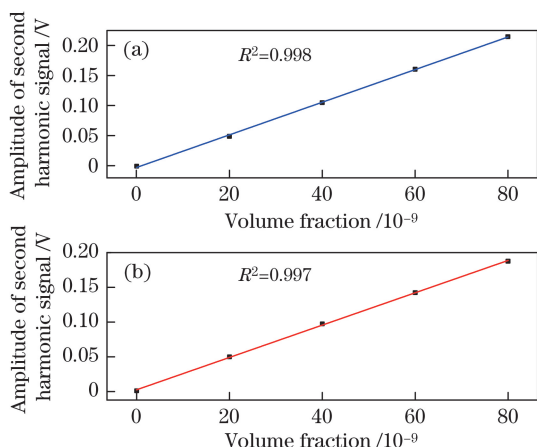


图 6 标定曲线。(a) NO₂; (b) NH₃

Fig. 6 Calibration curves. (a) NO₂; (b) NH₃

4.3 Allan 方差分析

密封测量池,对测量池及参考池持续通高纯 N₂,系统响应时间为 1 s,连续记录 25 min NO₂ 及 NH₃ 的零点数据。系统的噪声水平是不随待测气体浓度变化而变化的,而系统零点的噪声幅值波动可以通过标定曲线转换至浓度波动上,因此可以通过测量系统零点的浓度值来分析系统的检测限。对测得的数据作 Allan 方差分析^[17]来评估系统的最低检测限,结果如图 7 所示。当系统积分时间为 1 s 时,NO₂ 的检测限为 4.2×10^{-9} ,NH₃ 的检测限为 4.1×10^{-9} 。当积分时间达到 200 s 时,NO₂ 及 NH₃ 的检测限最小分别达到 3.0×10^{-10} 及 3.2×10^{-10} 。NO₂ 及 NH₃ 的检测限及最佳积分时间几乎一致,这

是因为它们有近似相等的线强,共同的光路,探测器,相同精度的信号发生电路以及信号采集卡。由于空气中 NO₂ 及 NH₃ 的浓度波动为 10^{-9} 量级,因此该系统可以用作空气监测。

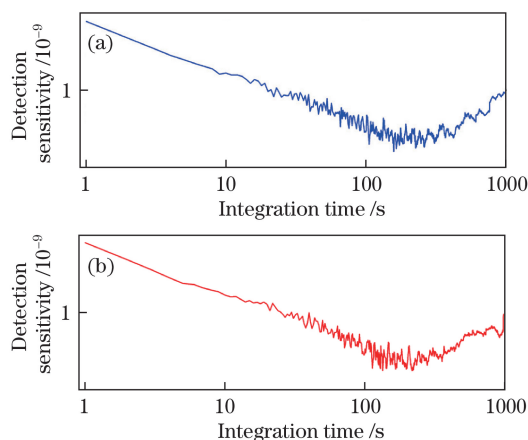


图 7 检测限。(a) NO₂; (b) NH₃

Fig. 7 Detection limits. (a) NO₂; (b) NH₃

4.4 监测与比较

在实验室对 NO₂ 及 NH₃ 的浓度进行了连续 24 h 的观测。基于频分复用 WMS 的仪器位置靠近窗户,测量池与外界环境通风良好。实验中设置系统采集数据的累加平均时间为 1 min,并实时监测环境温度及气压以修正测得的浓度。用美国 Thermo Fisher 公司的 17I 型空气质量监测仪测得的数据作比对。该仪器测量原理为化学发光法,对 NO₂ 及 NH₃ 的最低检测限均为 1×10^{-9} ,系统响应时间为 120 s,并将测得的数据按小时平均后保存。连续 24 h 测量结果如图 8 所示,整体而言,两者吻合得较好。NO₂ 浓度在早晨 5:00 及夜晚 21:00 呈现出两个峰值,NH₃ 浓度在早晨 7:00 及夜晚 21:00

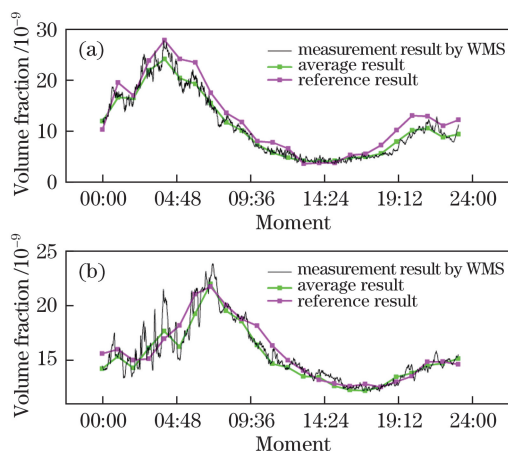


图 8 一天的浓度测量曲线。(a) NO₂; (b) NH₃

Fig. 8 Concentration measurement curves during one day.

(a) NO₂; (b) NH₃

呈现峰值。由于测量地点位于郊区, NO_2 及 NH_3 的浓度保持在一个较低的水平。

将基于频分复用 WMS 仪器测得的数据按小时平均, 将平均后的数据与参考仪器的数据作线性回归分析, 计算结果如图 9 所示。 NO_2 及 NH_3 各自比对结果的相关系数较高, 均大于 0.9, 且拟合曲线的斜率均小于 1。二者的测量偏差主要由以下几点引起: 1) 尽管 17I 型空气质量监测仪采样点与开放式测量池的距离很近, 但两处的气体浓度仍可能不同; 2) 两仪器的标定方法不一样, 17I 型空气质量监测仪标定时需要额外的零气发生装置与配气系统; 3) 17I 型空气质量监测仪在气体采样或预处理时有可能引入误差, 例如空气中其他活性氮分子及转换效率会影响化学发光法的准确度^[18], 且 NH_3 的强吸附性会为预采样带来误差。

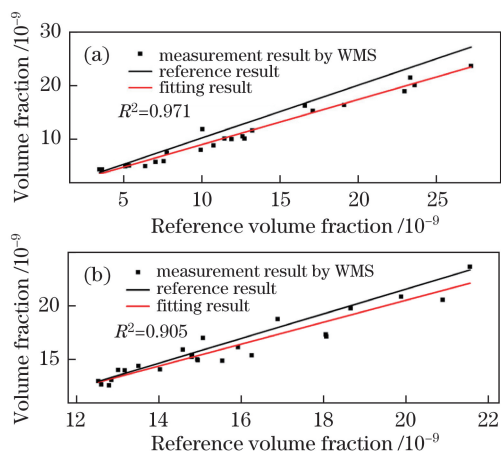


图 9 WMS 测得的平均浓度。(a) NO_2 ; (b) NH_3

Fig. 9 Average concentration measured by WMS.

(a) NO_2 ; (b) NH_3

5 结 论

采用频分复用 WMS 实现了空气中 NO_2 及 NH_3 浓度的同时测量。分析了 NO_2 在 1600.0 cm^{-1} 附近的吸收线及 NH_3 在 1103.4 cm^{-1} 附近的吸收线。在较大的气体浓度范围内, 系统具有优良的线性响应。当积分时间达到 200 s 左右时, 测量气体的检测限均小于 4×10^{-10} 。系统 24 h 的测量数据与 17I 型空气质量监测仪的测量结果吻合得很好, 验证了该系统的可行性。频分复用技术可有效提高多组份气体测量系统的时间响应, 开放式测量池的设计可以消除由气体采样带来的测量误差与系统响应延时。为了应对大气复合污染物监测的需要, 下一步准备开展基于频分复用技术的灰霾主要前体物 (NO 、 NO_2 、 NH_3 、 SO_2) 的同时快速测量, 以期为灰

霾形成与演化过程研究提供准确的高时间分辨的观测数据。

参 考 文 献

- [1] Cabot A, Marsal A, Arbiol J, *et al.* Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 99(1): 74-89.
- [2] Dong L, Spagnolo V, Lewicki R, *et al.* Ppb-level detection of nitric oxide using an external cavity quantum cascade laser based QEPAS sensor[J]. *Optics Express*, 2011, 19(24): 24037-24045.
- [3] Dallah M, Salloum A. Enhancement of ammonia gas detection by integrating wavelength-modulated spectra across the line 992.69 cm^{-1} [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2016, 323(5): 43-52.
- [4] Shadman S, Rose C, Yalin A P. Open-path cavity ring-down spectroscopy sensor for atmospheric ammonia[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(7): 1-9.
- [5] Fang B L, Hu Z Y, Tao B, *et al.* New calibration method for nonlinear two-line atomic fluorescence[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(11): 1112001. 方波浪, 胡志云, 陶波, 等. 非线性双线原子荧光技术的标定新方法[J]. *光学学报*, 2017, 37(11): 1112001.
- [6] Kan R F, Liu W Q, Zhang Y J, *et al.* Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1927-1930. 阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1927-1930.
- [7] Wang Y, Zhang R. Photodetector characteristics effect on TDLAS gas detection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0230002. 王燕, 张锐. 光电探测器特性在 TDLAS 气体监测中的影响[J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0230002.
- [8] Wei M, Liu J G, Kan R F, *et al.* Study on detection of greenhouse gases based on quantum cascade laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(12): 1230003. 魏敏, 刘建国, 阚瑞峰, 等. 基于量子级联激光器的温室气体测量方法研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(12): 1230003.
- [9] Andersson M, Persson L, Svensson T, *et al.* Flexible lock-in detection system based on synchronized computer plug-in boards applied in sensitive gas spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78(11): 1131071.
- [10] Yuan F, He Y B, Yao L, *et al.* CORDIC-based wavelength modulation spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(7): 073002.

- 袁峰, 何亚柏, 姚路, 等. 基于CORDIC算法的波长调制光谱技术[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(7): 073002.
- [11] Tuzson B, Zeyer K, Steinbacher M, *et al.* Selective measurements of NO, NO₂ and NO_y in the free troposphere using quantum cascade laser spectroscopy[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2013, 6(4): 927-936.
- [12] Owen K, Farooq A. A calibration-free ammonia breath sensor using a quantum cascade laser with WMS $2f/1f$ [J]. Applied Physics B, 2014, 116(2): 371-383.
- [13] Miller D J, Sun K, Tao L, *et al.* Open-path, quantum cascade-laser-based sensor for high-resolution atmospheric ammonia measurements[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2014, 7(1): 81-93.
- [14] Oh D B, Paige M E, Bomse D S. Frequency modulation multiplexing for simultaneous detection of multiple gases by use of wavelength modulation spectroscopy with diode lasers[J]. Applied Optics, 1998, 37(12): 2499-2501.
- [15] Yu Y J, Sanchez N P, Yi F, *et al.* Dual quantum cascade laser-based sensor for simultaneous NO and NO₂ detection using a wavelength modulation-division multiplexing technique[J]. Applied Physics B, 2017, 123(5): 1641-1648.
- [16] Chinese Ministry of Environmental Protection. China standard book numbering: HJ 654-2013[S]. China Environmental Science Press, 2013.
中国环境保护部. 中国标准书号: HJ 654-2013[S]. 中国环境科学出版社, 2013.
- [17] Werle P O, Mücke R, Slemr F. 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.
- [18] Dunlea E J, Herndon S C, Nelson D D, *et al.* Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(10): 2691-2704.