

参数主动控制的痕量气体实时在线测量系统

孙明国^{1,2}, 马宏亮⁴, 刘强², 曹振松^{2*}, 王贵师³, 刘锬³, 黄印博², 高晓明³, 饶瑞中²

¹安徽工程大学数理学院, 安徽 芜湖 241000;

²中国科学院大气成分与光学重点实验室, 安徽 合肥 230031;

³中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室, 安徽 合肥 230031;

⁴安庆师范大学物理与电气工程学院, 安徽 安庆 246011

摘要 基于二极管激光波长调制光谱技术建立了一套参数主动控制的痕量气体实时在线探测系统。为提高系统的实时在线测量性能和测量精度,在模拟温度与压强对痕量气体浓度探测影响的基础上,待测气体的温度、压强和流量被主动控制,并能保持长期稳定性。小波去噪和卡尔曼滤波数字降噪技术被联合应用于系统。以 CO₂ 分子吸收为例的实验结果表明,小波去噪的应用将吸收光谱的信噪比提高了 30% 左右,卡尔曼滤波的应用将 CO₂ 体积分数的测量精度由 2.5×10^{-7} 提高至 7×10^{-8} 。Allan 方差结果给出了系统的稳定时间,约为 60 s。实测实验室内 CO₂ 浓度的结果表明,该测量系统具有良好的稳定性和可靠性,能够很好地监测痕量气体浓度的变化。

关键词 光谱学; 激光吸收光谱; 二次谐波; 痕量气体; 浓度反演

中图分类号 O433.5+1; X831

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0530003

Real-Time and On-Line Measurement System for Trace Gas with Active Control Parameters

Sun Mingguo^{1,2}, Ma Hongliang⁴, Liu Qiang², Cao Zhensong², Wang Guishi³,
Liu Kun³, Huang Yinbo², Gao Xiaoming³, Rao Ruizhong²

¹ School of Mathematics and Physics, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China;

² Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

³ Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

⁴ School of Physics and Electronic Engineering, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246011, China

Abstract Based on diode laser wavelength modulation spectroscopy technique, a set of real-time and on-line measurement system for trace gases is established with active control parameters. In order to improve the performance of real-time and on-line measurement and the detection precision of the system, after a theoretical simulation of the effects of temperature and pressure on the measurement concentration, we actively control the temperature, pressure and mass flow of gas, and they can keep long-term stability. Moreover, the digitized techniques of wavelet denoising and Kalman filtering are jointly applied to the system. CO₂ molecular absorption experimental results show that the signal-to-noise ratio of the absorption spectrum is improved by about 30% with the application of wavelet denoising, and the application of Kalman filter improves the measurement precision of concentration from 2.5×10^{-7} to 7×10^{-8} . The stable time of the system given by Allan variance is about 60 s. The results obtained by measuring the concentration of CO₂ in laboratory indicate that the system has good stability and

收稿日期: 2017-11-22; 收到修改稿日期: 2017-12-17

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0303900, 2017YFC0209700)、国家自然科学基金(41405022)、中国科学院青年创新促进会基金(2015264)、安徽省高校自然科学基金(TSKJ2016B12)

作者简介: 孙明国(1981—),男,博士,讲师,主要从事非线性光学、高分辨率激光光谱技术及应用、同位素测量技术方面的研究。E-mail: sunmguo@outlook.com

* 通信联系人。E-mail: zscas@aiofm.ac.cn

reliability, and it can monitor the concentration change of trace gas very well.

Key words spectroscopy; laser absorption spectroscopy; second harmonic; trace gas; concentration retrieve

OCIS codes 300.1030; 300.6260; 300.6340; 300.6380

1 引 言

痕量气体浓度监测在地球大气、工业废气排放、工业过程控制、环境污染监测、医学诊断及国防研究等领域中具有重要应用^[1]。现有方法均可用来探测痕量气体浓度,如质谱、气相色谱、载体催化气体传感器、半导体气体传感器和电化学装置等方法^[2]。质谱法具有测量精度高的优点,但其设备结构复杂,体积庞大,且无法区分相对分子质量相同的分子。气相色谱法同样具有体积庞大、成本高、维护复杂等不利因素。这两种方法均难以做到实时在线测量和分析。载体催化气体传感器存在较大的零点漂移^[3]。半导体气体传感器必须在高温下工作,对气体的选择性差,系统的稳定性也不理想^[4]。电化学气体传感器的使用寿命受限^[5]。激光吸收光谱技术是非常有效的痕量气体探测工具,已广泛应用于痕量气体的探测^[6]。尤其是可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS),具有响应快、漂移小、气体选择性好和探测灵敏度高的突出优势,易于发展成实时在线测量系统。特别是基于吸收光谱理论发展起来的波长调制光谱(WMS)技术,更是大幅提高了系统的探测灵敏度^[7-8]。

激光吸收光谱技术依据朗伯-比尔定律反演痕量气体的浓度,然而吸收光谱会受到实验条件参数的影响。以温度和压强为例^[9],吸收谱线的线强和线宽是温度的函数,谱线的线宽和线型也同时由压强决定,因而要准确且高精度地反演气体的浓度,必须准确测量采集吸收信号时吸收气体的温度和压强。通常,通过吸收光谱反演吸收气体浓度时,对温度、压强等参数的处理主要有两种方法:一是由温度和压强测量仪器直接测量吸收气体的温度和压强,然后将其代入朗伯-比尔定律用于浓度的反演^[10];二是先由实验测量或标定二次谐波幅度与温度、压强的变化关系,然后用于反演气体的浓度^[9]。从系统的实时在线性能提升方面看,这两种方法均存在一定不足:第一种方法多是后处理方式,很难做到协调同步采集与实时在线快速处理;第二种方法虽然可以做到实时在线处理,但在不同环境中测量时要重新标定浓度与温度、压强的关系。采用主动控制实验条件参数的方法,可以提升光谱系统的实时在

线测量性能。此外,对于痕量气体浓度变化较快的环境,如燃烧等,要做到浓度的连续监测与实时跟踪,对系统的响应时间提出了更高要求。相较于多光谱平均或滤波器件等降噪方法,数字降噪技术不仅有利于系统的便携性以及系统测量精度和准确度的提高,还有利于测量系统的快速响应。

以提高痕量气体探测系统的实时在线测量性能和测量精度为研究目标,基于吸收光谱的二次谐波探测技术,首先模拟了室温(约 300 K)附近以及低压(约 6666 Pa)条件下,温度和压强对二次谐波信号的影响;然后在保持流动性测量的前提下,采用主动控温控压的方法稳定系统的温度和压强,采用数字化滤波技术以进一步提高系统的在线测量性能和测量精度。选取 CO₂ 气体在 4978.205 cm⁻¹ 处相对较弱的吸收线($T = 296$ K, 谱线强度 $S = 4.521 \times 10^{-23}$ cm⁻¹/(molecule·cm⁻²)),对弱吸收条件下系统的探测性能进行评估。最后,测量了实际环境中 CO₂ 气体的浓度,以测试系统的稳定性和可靠性。

2 实验原理

一束强度为 $I_0(\nu)$ 的光通过某均匀的吸收介质后,出射光强度 $I_1(\nu)$ 为:

$$I_1(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)L] = I_0(\nu) \exp[-N\sigma(\nu)L] = I_0(\nu) \exp[-NS\varphi(\nu)L], \quad (1)$$

式中: ν 为频率, cm⁻¹; $\alpha(\nu)$ 为吸收系数, cm⁻¹; L 为吸收光程, cm; N 为吸收光子的分子数密度, molecule/cm³; $\sigma(\nu)$ 为吸收截面 cm²/molecule; S 为谱线强度 cm⁻¹/(molecule·cm⁻²), 它是温度的函数; $\varphi(\nu)$ 为吸收线型, 由压强决定, 其中线宽也受温度的影响。实验中常用伏格特线型来拟合光谱, 它是高斯线型和洛仑兹线型的卷积。

通过将正弦调制信号加载在激光控制器上来调制激光注入电流。在调制电流的控制下, 激光同时产生频率调制和强度调制, 调制后的频率为

$$\nu(t) = \nu_0 + \nu_a \cos(\omega_m t) = \nu_0 + \nu_a \cos(2\pi f_m t), \quad (2)$$

式中: ν_0 为激光中心频率, cm⁻¹; ν_a 为频率调制幅度, cm⁻¹; ω_m 为正弦波的角频率, rad·s⁻¹; f_m 为调制信号正弦波频率 Hz; t 为时间。透射光强用傅里叶级数表示为

$$I(\nu, t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\nu_0, \nu_a) \cdot \cos(n2\pi f_m t), \quad (3)$$

式中: $H_n(\nu_0, \nu_a)$ ($n \geq 1$) 为调制吸收系数的 n 级傅里叶系数, 又称 n 次谐波分量, 可以通过锁相放大器进行 n 次谐波解调得出。在小幅调制 ($\nu_a \ll \Delta\nu_0$) 条件下, 忽略光功率的改变时, $H_n(\nu_0, \nu_a)$ 可用泰勒级数展开为

$$H_n(\nu_0, \nu_a) = \frac{2^{1-n} I_0 L}{n!} \nu_a^n \left[\frac{d^n \alpha(\nu)}{d\nu^n} \right]_{\nu=\nu_0} = \frac{2^{1-n} I_0 NL}{n!} \nu_a^n \left[\frac{d^n \sigma(\nu)}{d\nu^n} \right]_{\nu=\nu_0}, \quad n \geq 1, \quad (4)$$

因而在小幅调制下, 波长调制技术也称为微分光谱, 且每个谐波分量均正比于组分的分子数密度 N 。

以洛伦兹线型为例, 在弱吸收 (Absorbance ≤ 0.05) 条件下, 吸收线心处二次谐波分量的表达式为

$$H_2(0, m) = \frac{2pS(T)NL}{\pi\Delta\nu_0} \left[\frac{2}{m^2} \left(\frac{2+m^2}{\sqrt{1+m^2}} - 2 \right) \right], \quad (5)$$

式中: $\Delta\nu_0$ 为 ν_0 处吸收谱线的线宽; $m = 2\nu_a/\Delta\nu_0$ 为调制系数; p 为气体的压强。此时, 锁相放大器解调的二次谐波信号强度 I_{2f} 正比于二次谐波分量 $H_2(0, m)$, 也就正比于吸收组分的分子数密度 N ^[11]。因此, 在实际测量中, 用已知浓度的标准气体标定其与二次谐波峰值的关系来反演待测气体的浓度。分子数密度 N 可以由标况下的洛施米德数 N_L ($N_L = 2.68676 \times 10^{19}$ molecule/cm³) 直接换算成体积分数 C_v 。

3 理论模拟温度和压强对二次谐波反演浓度的影响

为充分说明温度和压强对浓度反演的影响, 在理论模拟得出二次谐波信号强度 I_{2f} 与浓度的线型关系后, 再将不同温度和压强下的二次谐波信号强度 I_{2f} 与温度、压强的关系换算为浓度与温度、压强的关系, 然后再分别将相应浓度对温度和压强求导, 从而给出不同温度和压强下拟合浓度误差与温度、压强的关系, 这种关系可以分别称为拟合浓度的温度灵敏度 S_T 和压强灵敏度 S_p , 可以表示为

$$\begin{cases} S_T = \frac{dC_v}{dT} \\ S_p = \frac{dC_v}{dp} \end{cases} \quad (6)$$

模拟 CO₂ 分子在 4978.205 cm⁻¹ 处吸收谱线的二次谐波信号强度 I_{2f} 与温度、压强的关系如图 1 所

示。从图 1(a) 可以看出: 二次谐波信号强度 I_{2f} 随温度升高而减小, 这主要是吸收谱线强度随温度的变化引起的; 温度灵敏度的绝对值也随温度升高而减小, 其负号说明了二次谐波信号强度 I_{2f} 随温度升高而递减的性质, 在室温 300 K 时的温度灵敏度为 1.7×10^{-6} K⁻¹。由图 1(b) 可知: 二次谐波信号强度 I_{2f} 随压强升高而增加, 主要原因是二者间呈正比关系; 在低压 (6666 Pa) 时的压强灵敏度为 5.625×10^{-8} Pa⁻¹

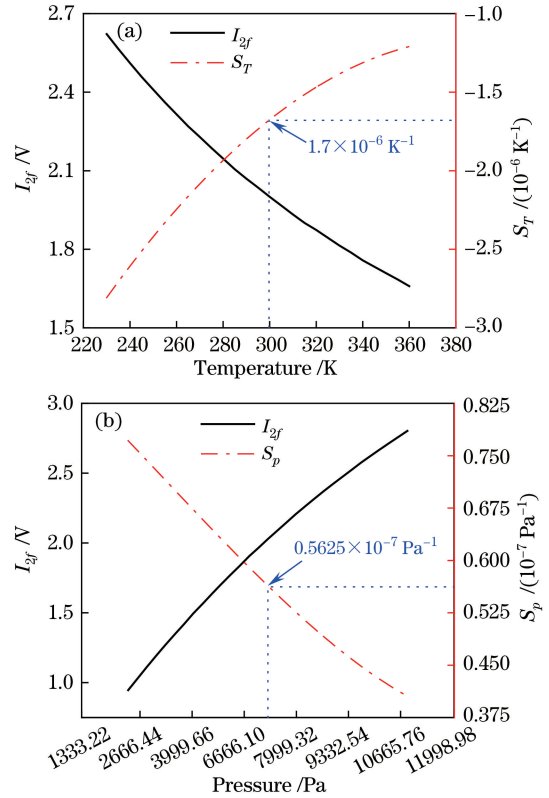


图 1 (a) 二次谐波信号强度以及浓度的温度灵敏度与温度的关系; (b) 二次谐波信号强度以及浓度的压强灵敏度与压强的关系

Fig. 1 (a) Relationships between $2f$ signal intensity or temperature sensitivity and temperature; (b) relationships between $2f$ signal intensity or pressure sensitivity and pressure

4 实验装置

基于吸收光谱波长调制光谱技术的痕量气体浓度测量装置如图 2 所示。采用 2.0 μ m 波段的可调谐分布反馈 (DFB) 激光器作为光源, CO₂ 在该波段具有丰富的吸收谱线。激光器输出波长由 LDC-3724C 控制, 控制器的注入电流和温度稳定性优于 0.01 mA 和 0.01 K。通过外部的信号发生器控制激光器的注入电流, 实现对激光器频率的扫描。实验中选用三角波信号调谐激光器的频率, 扫描频率为

10 Hz。扫描区间恰包含 CO_2 的 4978.205 cm^{-1} 吸收谱线。准直以后的激光束导入充有混合气体 (CO_2 与 N_2) 的吸收池内。热电冷却的 InGaAs 探测器 (PDA10DT) 用于光电转换, 转换后的电信号送入锁相放大器, 用于解调二次谐波信号。锁相放大器

的作用有两个: 一是产生正弦信号调制激光器的频率, 调制信号的频率和幅度分别为 45 kHz 和 1.2 V, 1.2 V 调制幅度给出了约 2.2 的最佳调制系数; 二是用来解调出二次谐波信号。十六位数据采集卡 (USB-6356) 用来将信号输入计算机。

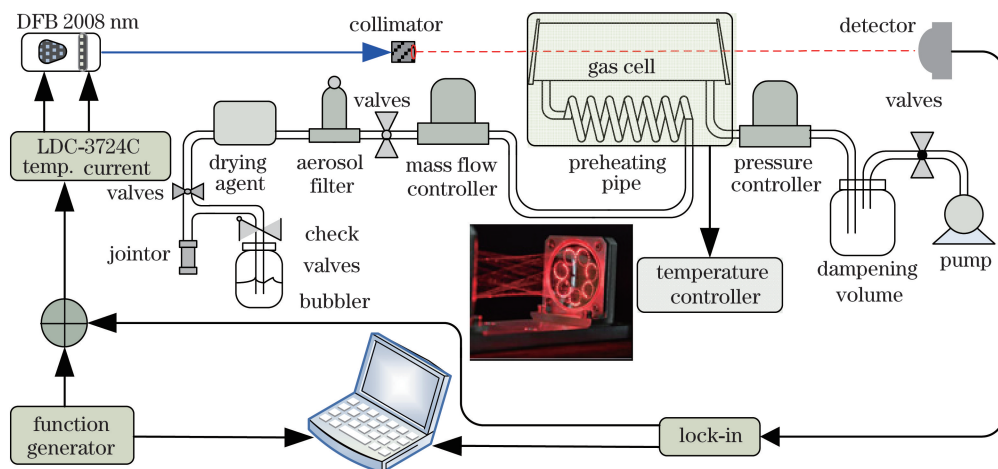


图 2 实验装置(内嵌图为新型多通池光斑分布)

Fig. 2 Experimental setup (inserted picture is light spot distribution of novel multi-pass cell)

实验中使用了新型的小体积、长光程吸收池, 吸收池的光斑分布如图 2 中的内嵌图所示^[12]。多通池基长 12 cm, 有效光程调节在 27 m, 体积为 280 cm^3 。小体积多通池的使用不仅减少了对样品气体的需求量, 缩短了系统的响应时间, 还有利于待测组分温度和压强的控制。

5 实验条件控制

吸收池内气体的压强由高精度压力控制器 (PC-640B) 控制, 系统压强随时间的变化关系如图 3(a) 所示。从图中可以看出, 池内气体压强被控制在 6.67 kPa , 且很好地保持了长期稳定性, 压强的长期漂移幅度为 7 Pa 。依据理论模拟结论, 压强的漂移将给长期浓度监测结果带来约 4×10^{-7} (体积分数) 的误差。

实验中采用预热与直热的两级温控方式控制吸收池内气体的温度。4 m 长的紫铜管用于制作螺旋预热管。图 3(b) 给出了温度控制结果, 吸收池的温度控制在室温, 同样保持了很好的长期稳定性, 长期漂移幅度为 25 mK , 会使长期浓度监测产生约 4.0×10^{-8} (体积分数) 的误差。实验表明, 更高的温度很难获得较高的控制精度, 系统最佳控制温度应比环境温度高约 2 K 。

量程为 50 mL/min 的质量流量控制器 (179C) 用来将气体流量控制在 40 mL/min , 更大的流量不

利于系统的温控。图 3(c) 给出了流量的控制结果, 系统中气体的流量保持了长期稳定性。采用充入吸收混合气体置换非吸收气体 N_2 的方式, 在低压 (6666 Pa) 条件下测量了气体的置换时间。仿照腔衰荡光谱中衰荡时间常数选取的特点和系统响应时间的一般定义, 置换时间定义为饱和阈值的 90% 对应的时间^[13]。置换时的吸收信号幅值随时间的变化如图 3(d) 所示, 气体的置换时间约为 80 s , 图中椭圆所围点对应的的时间约为 10 s , 这是吸收气体在进气管道中流动所需的时间。以自然常数 e 为底数的指数函数 $y = 0.4214 - 0.70249 \exp(-0.0348x)$ 能很好地拟合置换曲线。依据 40 mL/min 的流速计算的置换时间约为 40 s , 远小于实测时间。主要原因是: 随着 N_2 的充入, 从吸收池中抽出的是吸收混合气体与原有 N_2 的再混合气体, 逐步延长了气体的置换时间。

6 实验结果与讨论

吸收光谱的信噪比直接影响系统的探测灵敏度和光谱分辨率。在解调二次谐波的探测系统中, 锁相放大器自身的信号输出精度影响系统的探测灵敏度。实验对比了锁相放大器空载时信号幅度与二次谐波基线噪声幅度, 结果表明, 二次谐波基线噪声幅度远大于锁相放大器空载时的信号幅度, 因而二次谐波基线噪声被用来评估吸收光谱的信噪比。采用

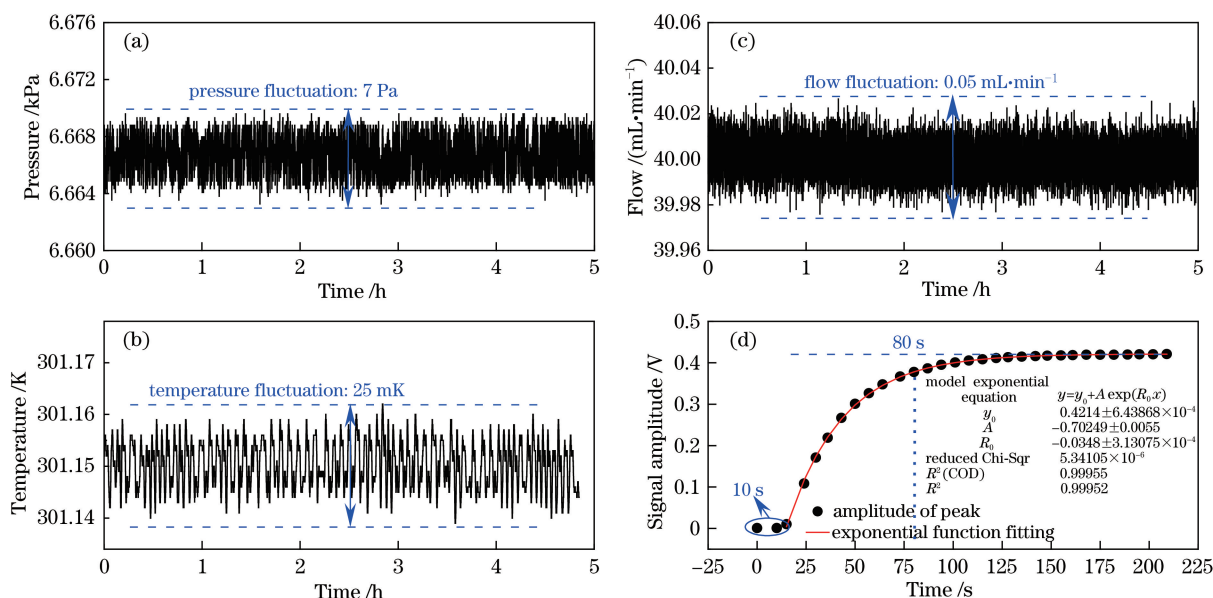


图 3 (a)吸收池内气体压强的稳定性;(b)温度的稳定性;(c)气体流量的稳定性;(d)吸收信号幅值随时间的变化

Fig. 3 (a) Stability of pressure in absorption cell; (b) stability of temperature; (c) stability of gas flow; (d) variation of absorption signal amplitude with time

同压非吸收信号扣背景和小波去噪技术来提高二次谐波信号的信噪比(SNR),结果如图 4 所示。实验时,首先在吸收池中充入非吸收 N_2 ,在保持压强、温度、流量以及锁相参数等其他条件不变的情况下,采集无吸收时的二次谐波信号,存入计算机,此即为吸收系统的背景信号(BS);然后将其与样品的吸收信号(AS)做差即得系统的差分信号(DS)。差分信号不仅可以降低系统的噪声,还可以消除池外吸收气体和可能存在的样品浓度与二次谐波信号幅度的非正比性带来的影响,这种非正比性是由强度调制的非线性引起的。从图 4(a)可以看出:相较于原始的二次谐波信号,扣背景技术将吸收光谱的信噪比提高了一倍;此外,二次谐波信号的基线不在零点处,背景信号上明显叠加有低频振荡的现象。激光功率随电流变化的非线性和探测器响应的非线性导致二次谐波信号的基线不在零点处,而吸收池等光路系统的标准具效应可能是低频干涉振荡的主要原因。

利用傅里叶变换方法对信号进行降噪是一种常用的滤波技术,但这种技术几乎不提供时域上的任何局域信息。小波变换可以同时分析信号在时域与频域上的局域特性^[14]。选择合适的小波函数、分解层次、阈值规则和阈值函数,将小波去噪方法用于二次谐波信号噪声的处理,降噪前后的二次谐波信号对比情况如图 4(b)所示。在保持信号不失真的前提下,小波去噪技术虽然没能实现信噪比的成倍增

长,但也将信噪比提高了 30%左右。有限的小波去噪效果一方面源于锁相放大器本身的滤波作用,另一方面源于扣除背景后的差分信号仍残留一定幅度的低频干涉振荡,如图 4(b)的内嵌图所示,它是影响信噪比提高的主要因素。对于这种低频干涉噪声,需要利用小波函数对信号进行更高层次的分解,再重构信号,但这又会引起信号的失真。因此,在保持信号不失真的条件下,小波去噪对低频噪声的作用有限。理论上,考虑到这种低频干涉振荡是动态变化的,如果采用两个相同的吸收池的双光路装置,同时采集样品吸收信号和同压 N_2 背景信号,然后取二者差分信号的方式,则几乎可以完全消除这种低频干涉振荡。然而这样做不仅会使得调节吸收池和外光路使之具有相同的干涉振荡存在很大困难,而且还可能引入新的附加噪声,同时也增加了系统的复杂性,不利于系统实时在线测量性能的提升。

实验用量程不同的流量控制器分别控制 N_2 和高纯 CO_2 气体的流量,配制了 10 组 CO_2 浓度不同的标准气体,用于二次谐波幅值与浓度关系的标定,二者的线性拟合结果如图 5 所示。二次谐波幅值与浓度呈良好的线性关系,可以进行吸收气体浓度的反演。

采用卡尔曼滤波技术提高系统测量的精度,这种技术由当前测量值和上一时刻的误差不确定度给出观测量的估计值,进而实现观测量真值的实时在线估计^[15]。实验测量了标准气体的浓度,并对测量

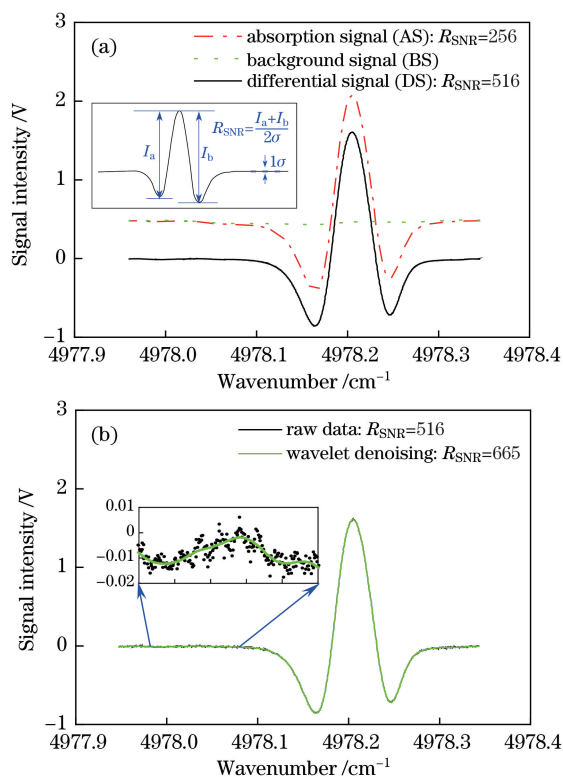


图 4 (a) CO_2 吸收谱的二次谐波信号 AS、充入同压 N_2 采集的背景信号 BS 和吸收信号减去背景信号的差分信号 DS (内嵌图为 SNR 的定义); (b) 小波去噪前后的光谱及其 SNR
Fig. 4 (a) $2f$ signal of CO_2 absorption spectrum, background signal acquired by filling the same pressure N_2 and differential signal obtained by subtracting the background signal from the absorption signal (insert graph is the definition of signal-to-noise ratio); (b) spectra and signal-to-noise ratio before and after wavelet denoising

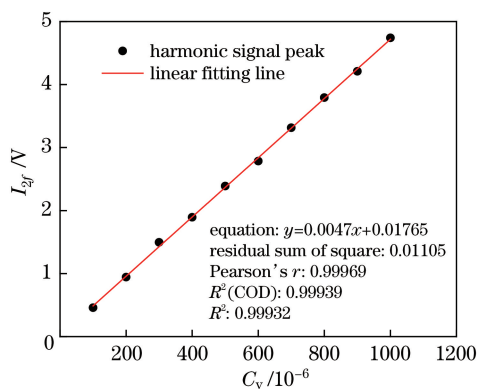


图 5 二次谐波信号强度与吸收气体浓度的关系
Fig. 5 Relation between $2f$ signal intensity and absorption gas concentration

结果进行卡尔曼滤波, 测量持续时间为 1 h。滤波前后, 浓度噪声幅度和测量精度的比较如图 6(a) 所示。可见, 采用卡尔曼滤波后, 测量结果的噪声大幅降低, 系统的测量精度(体积分数)由 2.5×10^{-7} 提高

至 7×10^{-8} 。图 6(b) 的 Allan 方差给出了系统的稳定时间(约为 60 s), 该稳定时间内的多光谱平均可以获得 4.5×10^{-8} 的测量精度。尽管这个精度优于卡尔曼滤波的结果, 但会延长系统的响应时间, 从而损失浓度变化的细节信息。

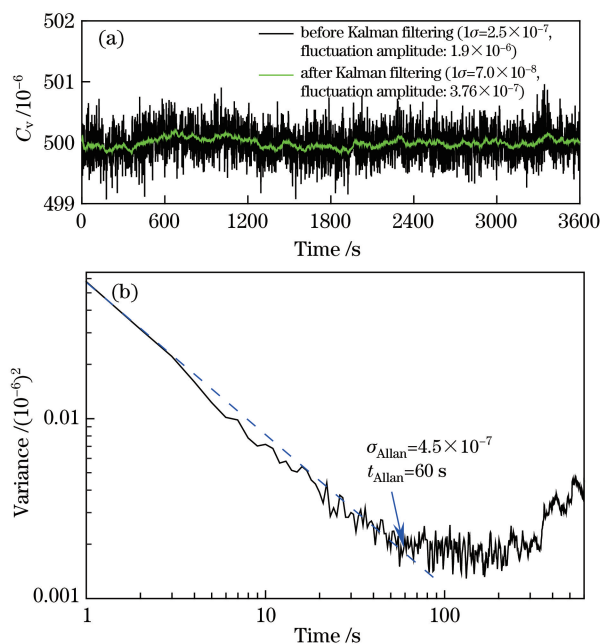


图 6 (a) 卡尔曼滤波前后的噪声幅度与精度;
(b) 测量浓度的 Allan 方差

Fig. 6 (a) Noise amplitude and measurement precision before and after Kalman filtering;
(b) Allan variance of measured concentration

利用上述参数控制的痕量气体探测系统测量了实验室内 CO_2 的浓度, 采样地是中国科学院安徽光学与精密机械研究所高分辨率激光光谱实验室, 采样时间为 2016 年 11 月 1 日 7:00—24:00 和 2016 年 11 月 2 日 7:00—24:00。在不同日期的相同时间段内, 实验室内 CO_2 浓度的变化如图 7 所示。 CO_2 浓度的变化呈现相似的变化规律, 这充分说明了系统测量的可靠性。相较于室外大气中 CO_2 浓度的变化, 实验测得的室内 CO_2 浓度的变化呈高浓度水平大幅变化的特点。高分辨率激光光谱实验室由相通的外、中、内三间房间构成, 外间主要是工作区域, 中间房间是公里级怀特池的维护区域, 最内间用于光学实验。由于实验室房间是相对封闭的空间, 故而 CO_2 浓度较高。根据测量需要, 测量时间段内尽量禁止人员进入内间。在 7:00—15:00, 外间工作区域的人员因呼吸而产生的 CO_2 还没有扩散至实验房间, 室内 CO_2 的体积分数由前一日的高水平逐渐降至最低, 约为 4.6×10^{-4} ; 之后, 随着外间工作人员

呼出的大量 CO_2 逐渐扩散至内间,加之人员流动增加,实验间 CO_2 的体积分数随之升高至近 6×10^{-4} , 这就是实验间 CO_2 浓度大幅变化的原因。测量结果很好地反映了实验间 CO_2 浓度的变化。

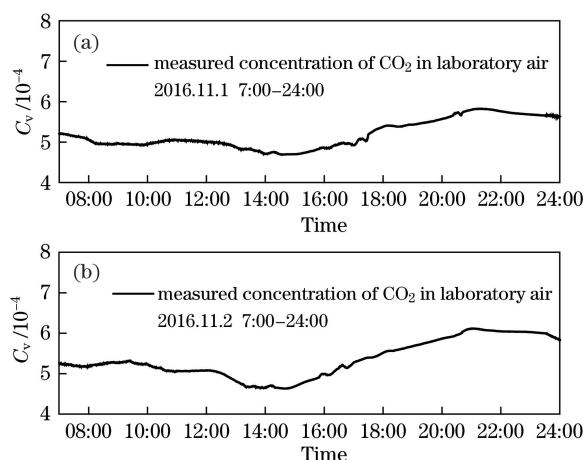


图 7 测得实验室内 CO_2 浓度的变化

Fig. 7 Measured concentration of CO_2 in laboratory

7 结 论

基于吸收光谱的二次谐波探测技术研制了一套参数控制的痕量气体流动性探测系统。通过实验条件参数的良好控制和数字滤波技术的运用,提高了测量系统的稳定性和测量的精确度。小型多通池以及降噪硬件的缺省提升了系统实时在线测量的性能。实验室内 CO_2 浓度的测量结果表明,该光谱系统具有良好的稳定性和可靠性,能够很好地监测环境中 CO_2 气体浓度的变化。通过更换激光器,选择相应分子的合适吸收谱线,该痕量气体探测系统在大气成分探测、环境监测以及工业过程控制等领域中将具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Tittel F K, Kosterev A A. Special issue: "optics: trends in laser sources, spectroscopic techniques and their applications to trace-gas detection"[J]. Applied Physics B, 2006, 85(2/3): 171.
- [2] Buszewski B, Grzywiński D, Ligor T, *et al.* Detection of volatile organic compounds as biomarkers in breath analysis by different analytical techniques[J]. Bioanalysis, 2013, 5(18): 2287-2306.
- [3] Wagner E, Dandliker R, Spenner K. A comprehensive survey: optical sensors[M]. Berlin: [s.n.], 1995.
- [4] Fine G F, Cavanagh L M, Afonja A, *et al.* Metal oxide semi-conductor gas sensor in environmental monitoring[J]. Sensors, 2010, 10(6): 5469-5502.
- [5] Wilson J S. Sensor technology handbook[M]. New York: Elsevier, 2005.
- [6] Kosterev A A, Wysocki G, Bakhirkin Y, *et al.* Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis[J]. Applied Physics B, 2008, 90(2): 165-176.
- [7] Xia J B, Zhu F, Zhang S S, *et al.* A ppb level sensitive sensor for atmospheric methane detection[J]. Infrared Physics and Technology, 2017, 86: 194-201.
- [8] Wu T, Xu D, He X D, *et al.* Off-axis integrated cavity output spectroscopy technique based on wavelength modulation[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(8): 0830002.
吴涛, 徐冬, 何兴道, 等. 基于波长调制的离轴积分腔输出光谱技术[J]. 光学学报, 2017, 37(8): 0830002.
- [9] Jia L Q, Liu W Q, Liu J G, *et al.* Effects of temperature and pressure changes on the second harmonic results[J]. Chinese Journal of 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.
- [10] Wei W, Chang J, Cao L H, *et al.* Artificial absorption creation for more accurate tunable diode laser absorption spectroscopy measurement[J]. Optics Communications, 2017, 399: 112-119.
- [11] Reid J, Labrie D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers: comparison of experiment and theory[J]. Applied Physics B, 1981, 26(3): 203-210.
- [12] Tan T, Liu K, Wang G S, *et al.* Research on high sensitivity measurement of N_2O and CO based on MIR-QCL and novel compact multi-pass gas cell[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(2): 0230005.
谈图, 刘锟, 王贵师, 等. 基于中红外 QCL 激光和新型多通池高灵敏度测量 N_2O 和 CO 的研究[J]. 光学学报, 2015, 35(2): 0230005.
- [13] Li Z X. Investigation of trace gas detection based on continuous wave cavity ring-down spectroscopy[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2015: 25-27.
李志新. 基于连续波腔衰荡光谱的痕量气体检测技术研究[D]. 太原: 山西大学, 2015: 25-27.
- [14] Li J S, Yu B L, Fischer H. Wavelet transform based on the optimal wavelet pairs for tunable diode laser absorption spectroscopy signal processing[J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(4): 496-506.
- [15] Wu T, Chen W D, Kerstel E, *et al.* Kalman filtering real-time measurements of H_2O isotopologue ratios by laser absorption spectroscopy at $2.73 \mu\text{m}$ [J]. Optics Letters, 2010, 35(5): 634-636.