基于波数漂移修正算法的免标定固定点波长调制技术

祝仰坤,周宾*,王一红,连久翔,王汗青,陈慈伟 东南大学能源与环境学院,江苏南京 210096

摘要 分布反馈式激光器在长期运行过程中存在出光中心波数漂移的问题,导致固定点波长调制技术测量气体浓度不准确。为解决该问题,提出了一种基于波数漂移修正算法的免标定固定点波长调制方法,实现了气体浓度的免标定测量。选择中心波数在4958.9674 cm⁻¹处的吸收谱线测量 CO₂气体的浓度,以验证该方法的有效性。实验结果表明:修正算法克服了出光中心波数漂移对测量带来的不良影响,有效提高了气体浓度测量的准确性。 关键词 光谱学;固定点波长调制;免标定测量;出光中心波数漂移;漂移修正算法 中图分类号 O433.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201939.0830001

Research on Calibration-Free Fixed-Point Wavelength Modulation Spectroscopy Based on Wavenumber Drift-Correction Algorithm

Zhu Yangkun, Zhou Bin*, Wang Yihong, Lian Jiuxiang, Wang Hanqing, Chen Ciwei School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China

Abstract In the long-term operation of distributed feedback laser, there exists a problem of wavenumber drift of the output laser center; this affects the measurement accuracy of gas concentration by fixed-point wavelength modulation spectroscopy. In order to solve this problem, a calibration-free fixed-point wavelength modulation spectroscopy based on the wavenumber drift-correction algorithm is proposed for the calibration-free measurement of gas concentration. The absorption spectrum at 4958.97 cm⁻¹ is selected to measure the concentration of CO_2 gas for validating the accuracy of this method. The experimental results show that the proposed correction algorithm overcomes the adverse effect of wavenumber drift of the output laser center on the measurement, and effectively improves the accuracy of gas-concentration measurement.

Key words spectroscopy; fixed-point wavelength modulation; calibration-free measurement; wavenumber drift of output laser center; drift-correction algorithm

OCIS codes 300.1030; 300.6260; 300.6380

1引言

波长调制光谱(WMS)技术^[14]是一种有效的检 测气体参数的方法,具有灵敏度高、低频噪声抑制能 力强、无需确定基线等优点,适合弱吸收^[5]、强噪声 干扰(如燃烧)下气体参数的测量。波长调制光谱技 术可通过测量不同浓度的标准气体来制定标定曲 线,进而求得气体的浓度^[6-7]。但是实际测量环境难 以保证与标定环境一致,故导致测量结果不准确。 为了克服这一困难,一些研究人员开发出了一系列 免标定方法。Rieker 等^[8]从理论上推导了谐波表 达关系式,测量了分布反馈式激光器(DFB)光强和 波长的时间响应特性,实现了气体温度、浓度的长时间免标定测量。Sun 等^[9-10]提出了一种谐波拟合的简化分析模型,利用实测的零气光强结合数字锁相、低通滤波技术来仿真测量信号,实现了高温高压环境下H₂O、CO和CO₂等气体浓度的测量。

根据发生信号是否叠加扫描信号可以将波长调制光谱技术分为扫描波长调制技术和固定点波长调制技术。扫描波长调制技术极大地拓展了波长调制 光谱技术的应用范围,被广泛地应用于气体参数的 测量中^[11-13]。然而扫描波长法相比较于固定点法, 其二次谐波在频谱占据范围较宽,测量结果会受截 止频率的影响。固定点法谐波频谱窄,更利于多谱

收稿日期: 2019-03-05; 修回日期: 2019-04-05; 录用日期: 2019-04-22

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0603204)、特许经营科技项目(8507040239)、国家自然科学基金青年科学基金 (50906013)、国家自然科学基金(50976024)

* E-mail: zhoubinde@seu.edu.cn

线耦合测量。Faroop 等^[14]基于固定点波长调制技 术开发了一套测温系统,结合光谱数据库仿真得到 了两根谱线中心处谐波高度的比值与温度的关系, 实现了激波管内温度的准确测量,但这种方法需要 已知其他组分的精确的碰撞展宽系数等谱线参数, 过分依赖于光谱数据库。Cai 等^[15]提出了一种准固 定点波长调制方法,在调制信号基础上叠加幅值极 小的扫描信号,采用峰值点法实现了高压下温度与 CO₂浓度的准确测量,但其本质属于扫描波长调制 技术。在气体参数长时间的测量过程中,激光器在 工业恶劣环境下长期运行会面临外界条件的影响, 例如环境温度的周期性起伏、便携式设备移动过程 中的振动,以及移动过程中带来的环境温度的突变、 激光器控制电路的噪声等因素,都会造成激光器内 部谐振器有效长度的改变,最终导致激光器出光漂 移[16]。商用激光器系统在环境变化(20~60℃)时 的波长漂移量可达 78.1 pm,经过增加额外的温度 补偿电路改进温控系统后波长漂移量可减小为 4.1 pm^[17]。然而,上述研究均未考虑激光器出光中 心波数漂移对测量的影响。

目前,针对出光中心波数漂移对测量的影响进 行波数漂移修正以实现免标定固定点波长调制技术 准确测量的研究未见公开报道。本文重点研究了一 种基于波数漂移修正算法的免标定固定点波长调制 方法。与前人的研究相比,该方法利用测量得到的 展宽参与气体浓度的计算,无须利用光谱数据库中 过多的参数,减小了光谱参数不确定性对测量的影 响。同时,该方法考虑了激光器出光中心漂移对测 量的影响,可以实时计算出光中心,有效提高了气体 浓度测量的准确性。选用中心波数为4958.97 cm⁻¹ 的分布反馈式激光器搭建 CO₂测量系统,验证了算 法的有效性。

2 测量原理

当激光器受到频率为 f 的正弦电流调制时,激 光器出光中心波数 v(t)会受到调制作用,可表示为

 $v(t) = v_1 + a\cos(2\pi ft + \varphi)$, (1) 式中: $v_1(cm^{-1})$ 为激光器出光中心波数; $a(cm^{-1})$ 为调制深度; $\varphi(rad)$ 为调制相位;t为时间。根据 Beer-Lambert 定律可知,当一束激光穿过待测气体 时,光谱吸收率可表示为

 $\alpha [v(t)] = -\ln[I_{t}(t)/I_{0}(t)] = A\phi[v(t)], (2)$

其中,

$$\phi(v) = \frac{1}{\pi\gamma} \frac{1}{1 + \left(\frac{v - v_0}{\gamma}\right)^2} = \frac{1}{\pi\gamma} L(v, m), \quad (3)$$

式中: $I_{\iota}(t)$ 为激光的透射光强; $I_{0}(t)$ 为激光的入射 光强;A为积分吸收面积; $\varphi(v)$ 为线型函数,在大气 压下单根吸收谱线处,它可用 Lorenz 线型函数进行 描述; γ 为吸收谱线的半峰半宽; v_{0} 为谱线中心波 数;m为调制系数, $m = a/\gamma$;L(v,m)为归一化的 Lorenz 线型函数。将(3)式代入(2)式中可得

$$\alpha \big[v(t) \big] = \frac{A}{\pi \gamma} L \big[v(t), m \big]_{\circ}$$
(4)

在波长调制技术中,为了保证较高的测量信噪 比,一般采用二次谐波作为分析信号进行气体浓度的 测量。在激光器出光的中心波数 v₁处,Lorenz 线型 函数 L(v,m)的二次谐波 H^(L)的解析表达式^[18]为

$$\frac{4}{m^{2}} - \frac{\sqrt{2}}{m^{2}} \frac{(R+1-\Delta^{2})\sqrt{R+X}+2 \mid \Delta \mid \sqrt{R-X}}{R},$$
(5)

 $H^{(L)} =$

其中,

$$\Delta = \frac{\delta v}{\gamma} = \frac{v_1 - v_0}{\gamma} = m \cos(2\pi f t_0 + \varphi), \quad (6)$$

式中: Δ 为激光器出光中心波数 v_1 相对谱线中心波 数 v_0 偏移程度的无量纲参数; $X = 1 - \Delta^2 + m^2$; $R = \sqrt{X^2 + 4\Delta^2}$; δv 为激光器出光中心波数相对谱线中 心波数的绝对偏移量; t_0 为谱线中心波数 v_0 在时域 中对应的时刻。定义在激光器出光中心波数 v_1 处 的光谱吸收率 $\alpha [v(t)]$ 的二次谐波高度为峰高 $H_{v_1}^{(\alpha)}$ 。结合(4)式和(5)式可得积分吸收面积 A 的 计算公式为

$$A = \pi \gamma H_{v_1}^{(a)} \left[\frac{4}{m^2} - \frac{\sqrt{2}}{m^2} \frac{(R+1-\Delta^2)\sqrt{R+X}+2 \mid \Delta \mid \sqrt{R-X}}{R} \right]^{a}$$
(7)

待测气体的摩尔分数 x 可表示为

$$x = \frac{A}{pS(T)l},\tag{8}$$

式中:*p* 为气体总压;*S*(*T*)为温度 *T* 下的谱线线 强;*l* 为吸收光程长。

3 波数漂移修正算法研究

当激光器出光中心波数发生漂移时,需要实时 计算出光中心修正气体浓度的测量结果。在上述理 论分析的基础上,提出了基于波数漂移修正算法的 免标定固定点波长调制测量方法,该方法的计算流 程如图1所示,具体步骤如下:

1) 测量得到入射光强 $I_0(t)$ 与透射光强 $I_t(t)$ 信号后,根据(2)式计算得到光谱吸收率 $\alpha[v(t)]$; 通过寻峰法找到光谱吸收率曲线的峰值,提取峰值 对应时刻 t_0 ,并计算得出半峰值 P。

2)测量得到的标准具信号,提取出激光器时频响应离散点,通过余弦函数拟合得到调制深度 a 以及调制相位 g;将谱线中心波数 v。以及对应时刻 t。

代入到(1)式,得到出光中心波数 v_1 ;对 $\alpha[v(t)]$ 进 行时频转换得到 $\alpha(v)$,进而以半峰值 P 对光谱吸 收率 $\alpha(v)$ 进行截取,得到半峰半宽 γ 。

3) 在分析光谱吸收率频谱信息后,对 $\alpha[v(t)]$ 进行数字锁相-低通滤波处理,获得二次谐波幅值 $H^{\alpha}_{v_1}$ 。

4)结合半峰半宽γ以及调制深度a,计算得到 调制系数m,进一步根据(6)式计算得出表征偏移 量的无量纲参数Δ;由(7)式计算得到积分吸收面积 A,最终根据(8)式计算得到气体的摩尔分数x。



图 1 波数漂移修正算法流程图 Fig. 1 Flow chart of wavenumber drift-correction algorithm

4 实验分析与讨论

4.1 谱线选择

搭建固定点波长调制 CO₂ 测量系统,采用该 系统 对 修 正 算 法 进 行 实 验 验 证。根 据 HITRAN2016^[19]数据库可知 CO₂ 在 波 数 4958.97 cm⁻¹(波长为2016.55 nm)附近有两根非 常近的吸收谱线(吸收谱线参数见表 1,E''为低态 能级, γ_{air} 和 γ_{self} 分别为空气加宽系数、自加宽系 数)。由谱线参数可知,4958.9674 cm⁻¹处的谱线 强度比4958.9493 cm⁻¹处的大两个数量级。结合 光谱数据库对 CO₂吸收峰线型进行数值仿真,结 果如图 2 所示,仿真结果表明,在大气压下,由于 压力展宽的作用,两根吸收谱线重合形成一个吸收峰。用 Lorenz 线型函数对其进行拟合,拟合误差可以忽略不计,可以将该处的两根吸收谱线当作单根吸收谱线来处理。

在常温(296 K)常压(101.325 kPa)条件下,对 上述9种气体在所选谱线位置处的光谱吸收率进 行仿真,结果如图3所示。由图3可以看出,所选 谱线附近的 CO₂具有较强的吸收,且其基本不受 其他气体组分的干扰。

此外,还需要考虑其他气体组分的干扰。以矿 井风道测量环境为例,矿井内的主要气体有 O_2 、 CO_2 、 CO_3 H₂S、 NO_2 、 SO_2 、 NH_3 、 CH_4 以及 H_2O ,气 体浓度如表 2 所示^[20]。

表 1 所选 CO₂吸收谱线参数(HIRTAN2016)

Table 1	Parameters	of selected	CO ₂ spectroscopio	absorption	lines (HITRAN2016
rabie r	1 anametero	or bereeted	. e o z opectrobeopre	aboorpaon		

v_0/cm^{-1}	S(296 K) /(cm • molecule ⁻¹)	E'' /cm ⁻¹	$\gamma_{\rm self}/({\rm cm}^{-1} \cdot {\rm atm}^{-1})$	$\gamma_{\rm air}/({\rm cm}^{-1}\cdot{\rm atm}^{-1})$
4958.9493	3.051×10^{-23}	695.5495	0.112	0.0844
4958.9674	1.075×10^{-21}	197.4166	0.098	0.0717



图 2 谱线仿真结果。(a) CO₂在 4958.9674 cm⁻¹附近的吸收谱线;(b) CO₂吸收线型的 HITRAN 数据库仿真结果 (仿真条件:*x*=5.02%, *p*=101.325 kPa, *l*=20 cm, *T*=296 K)及 Lorenz 线型函数拟合;(c)拟合残差

Fig. 2 Spectral simulation results. (a) CO₂ spectroscopic absorption line near 4958.9674 cm⁻¹; (b) CO₂ absorption profile simulated using HITRAN database (conditions: x=5.02%, p=101.325 kPa, l=20 cm, T=296 K) with Lorenzfunction fitting; (c) fitting residuals (difference between corresponding data points)

表 2 矿井中各气体组分及其浓度

Table 2 Species and concentrations of gas in mine

Specie	CO_2	H_2O	NH_3	SO_2	СО	NO_2	O_2	CH_4	H_2S
x /%	0.5	1	0.004	0.0005	0.0024	0.00025	20	1	0.00066





Fig. 3 Simulation of spectral absorbance of gas species near wavelength of 2016.55 nm(l=20 cm)

4.2 实验装置搭建及结果分析

实验装置示意图如图 4 所示,函数发生器 (DG1062Z,RIGOL,China)发出的正弦调制信号 (频率为 10 kHz,电压峰峰值为 900 mV)输入到激 光控制器(LDC501,Stanford Research System, USA)中,对 DFB 激光器(1809/17-1,nanoplus, Germany)的输出波长进行调谐。激光被光纤分束 器分为三路:第一路激光经光纤准直器(F028APC-2000,THORLABS,USA)准直后通过长度为20 cm 的石英气体吸收池,透射光强被光电探测器 (PDA10DT-EC,THORLABS,USA)接收并转换为 电信号,获得透射光强;第二路激光经准直后直接由 探测器接收得到入射光强;第三路激光经准直后直接由 控固体标准具(锗棒,自由谱间距为 0.02 cm⁻¹),并 由探测器接收得到标准具信号。探测器的信号由数 据传输线(BNC)传输至采集卡(DAQ;PXIe-5170R, NI,USA),入射光强和透射光强信号的采样率为 10 MSa•s⁻¹,标准具信号采样率为 50 MSa•s⁻¹。

在激光器启动过程中,中心温度达到设定值具 有一定的时延,出光中心波数随时间发生一定程度 的变化。为方便进行研究,利用该过程模拟激光器 长期运行时出光中心波数漂移的场景,进而验证修 正算法的有效性。实验前用流量为1 L/min 的高 纯氮气(纯度为 99.999%)对气体吸收池进行吹扫, 之后切换气路通入流量为1 L/min 的 CO₂标准气 体,CO₂的摩尔分数为 5.02%,待气体充满吸收池后 进行实验。记录了激光器从启动到稳定的全过程。 由于激光器达到稳定状态的用时较短,取该过程中 前15 s的数据进行分析。

假设在调制频率足够高时,调制深度 a 以及调 制相位 φ 在单个调制周期内不发生明显变化,则可 以通过单个周期的标准具信号分析得到 a 与 φ。通 过标准具测量得到的干涉信号如图 5(a)所示,结合 自由谱间距实现标准具光强信号到相对波数信号的 转换,结果如图 5(b)所示。进一步拟合得到调制深 度 a 以及调制相位 φ , 拟合残差不超过 0.1%, 如图 5(c)所示。如图 6 所示, 在激光器启动过程中, 调制深度与调制相位随时间而变化, 经过约 10 s 的 振荡后趋于平缓。调制深度变化范围为 0.1698~ 0.1709 cm⁻¹, 最终稳定于 0.1705 cm⁻¹。调制相位 变化范围为-0.3777~-0.3805 rad, 最终稳定于 -0.3788 rad。从图 6 的局部放大图中可以看出, 调 制深度 a 以及调制相位 φ 在短时间内没有明显变 化, 说明上述假设成立。



图 4 固定点波长调制 CO₂测量系统

Fig. 4 Experimental setup of fixed-point wavelength modulation spectroscopy system for measuring CO₂ concentration



图 5 标准具信号与拟合结果。(a)原始信号;(b)激光器频率响应离散点与拟合曲线;(c)拟合残差 Fig. 5 Etalon signal andfitting results. (a) Raw signal; (b) discrete points and fitting curve of laser frequency response; (c) fitting residuals

根据测量得到的透射光强与入射光强可以计算 出光谱的吸收率曲线,原始光强如图 7(a)所示。当 采用寻峰法计算谱线中心波数 vo 对应的时刻 to时, 光谱吸收率曲线受到噪声影响而导致寻峰不准确, 如图 7(b)所示。通过分析透射光强以及入射光强 的频谱信号,综合考虑高频噪声的滤除以及原始光 强信号有效信息的保留,选取截止频率为400 kHz, 采用低通滤波的方式对光强信号进行处理,得到修 正的光谱吸收率后可精确计算出t₀,然后进一步根据 修正算法流程步骤2)求得激光器出光中心波数v₁。





Fig. 6 Variation of modulation coefficient with time. (a) Modulation depth; (b) modulation phase





如图 8(a)所示,激光器启动过程的前 10 s内出 光中心波数 v_1 发生了一定程度的变化,之后逐渐趋 于平稳,出光中心波数的绝对偏移量 δv 最终稳定 在一0.006 cm⁻¹。根据修正算法流程步骤 3)可以 得到二次谐波幅值,如图 8(b)所示。激光器出光中 心波数偏离吸收谱线中心波数越厉害,二次谐波幅值 $H_{v_1}^{e}$ 越小。随着出光中心波数漂移至谱线中心波数 时,二次谐波幅值达到最大值,如图 8 中圆圈所示。

CO₂气体摩尔分数的测量结果如图 9 所示,粗 实线为采用漂移修正算法后得到的气体浓度,细实 线为未考虑漂移影响,即假定相对偏移量 Δ 为零时 所得的气体浓度。由出光中心波数 v_1 的测量结果 可知,在激光器启动过程的前 10 s内,出光中心存 在漂移现象。在该段时间内未考虑漂移的影响,测 量最大相对误差为 41.60%,采用修正算法后,最大 相对误差降低至 1.67%;10 s 后,激光器处于稳定状态,测量相对误差均小于 0.47%。实验结果证明了 修正算法能在激光器出光中心波数发生漂移时有效 提高气体浓度测量的准确性。

5 结 论

针对激光器出光中心波数漂移导致测量不准确 的问题,提出了波数漂移修正算法,实现了免标定固 定点波长调制的准确测量。搭建实验装置对 CO₂ 气体浓度进行测量,测量结果证明了算法的可行性。 与前人的研究相比,所提算法通过测量获取吸收谱 线的展宽,在计算气体浓度过程中无需其他组分的 碰撞展宽系数、温度依赖指数等参数,减小了对光谱 数据库的依赖性,避免了光谱参数不确定性对测量 的影响。所提算法通过实时计算激光器出光中心波









数,克服了激光器出光中心波数漂移对测量的不良 影响,具有更高的测量准确度。

参考文献

[1] Chen J J, Wang G S, Liu K, et al. Calibration-free wavelength modulation absorption spectroscopy for acetylene detection[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38 (9): 0930001.
陈家金,王贵师,刘锟,等.免标定波长调制吸收光

谱技术用于乙炔探测的研究[J].光学学报,2018, 38(9):0930001.

- He Q X, Dang P P, Liu Z W, et al. TDLAS-WMS based near-infrared methane sensor system using hollow-core photonic crystal fiber as gas-chamber[J]. Optical and Quantum Electronics, 2017, 49 (3): 115.
- [3] Xiong Y Q, Zhou B, Wang Y H, et al. Calibrationfree one-line method based on wavelength modulation spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(9): 0930002.

熊涌泉,周宾,王一红,等.基于波长调制光谱技术 的免标定单线测量法[J].光学学报,2017,37(9): 0930002.

- [4] Wang B B, Zhou B, Wang H, et al. Study on calibration-free measurement method for gas concentration based on triangular wave modulation
 [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(9): 0930003.
 汪步斌,周宾,王浩,等.基于三角波调制的免标定
 气体浓度测量方法研究[J].光学学报, 2017, 37 (9): 0930003.
- [5] Zang Y P, Nie W, Xu Z Y, et al. Measurement of trace water vapor based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(11): 1130004.
 藏益鹏, 聂伟, 许振宇, 等. 基于可调谐二极管激光 吸收光谱的痕量水汽测量[J].光学学报, 2018, 38 (11): 1130004.
- [6] Liang W K, Bi Y F, Zhou Q, et al. Developing CH₄ detection limit at $\lambda = 1.654 \mu m$ by suppressing optical interference fringes in wavelength modulation

spectroscopy [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 255: 2614-2620.

- Li J S, Reiffs A, Parchatka U, et al. In situ measurements of atmospheric CO and its correlation with NO_x and O₃ at a rural mountain site [J]. Metrology and Measurement Systems, 2015, 22(1): 25-38.
- [8] Rieker G B, Jeffries J B, Hanson R K. Calibrationfree wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments[J]. Applied Optics, 2009, 48 (29): 5546-5560.
- [9] Sun K, Chao X, Sur R, et al. Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers [J]. Measurement Science and Technology, 2013, 24(12): 125203.
- [10] Sun K, Sur R, Jeffries J B, et al. Application of wavelength-scanned wavelength-modulation spectroscopy H₂O absorption measurements in an engineering-scale high-pressure coal gasifier [J]. Applied Physics B, 2014, 117(1): 411-421.
- [11] Benoy T, Lengden M, Stewart G, et al. Recovery of absorption line shapes with correction for the wavelength modulation characteristics of DFB lasers
 [J]. IEEE Photonics Journal, 2016, 8(3): 1501717.
- [12] Du Z H, Li J Y, Cao X H, et al. High-sensitive carbon disulfide sensor using wavelength modulation spectroscopy in the mid-infrared fingerprint region
 [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 247: 384-391.
- [13] Stachowiak D, Jaworski P, Krzaczek P, et al. Laserbased monitoring of CH₄, CO₂, NH₃, and H₂S in animal farming: system characterization and initial demonstration[J]. Sensors, 2018, 18(2): 529.
- [14] Farooq A, Jeffries J B, Hanson R K. Sensitive

detection of temperature behind reflected shock waves using wavelength modulation spectroscopy of CO_2 near 2.7 μ m[J]. Applied Physics B, 2009, 96(1): 161-173.

- [15] Cai T D, Gao G Z, Wang M R, et al. High-pressure measurements of temperature and CO₂ concentration using tunable diode lasers at 2 μm [J]. Applied Spectroscopy, 2016, 70(3): 474-484.
- [16] Tang Q X, Zhang Y J, Chen D, et al. Research on wavelength shift correction algorithm for tunable laser absorption spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(11): 3328-3333.
 唐七星,张玉钧,陈东,等.调谐激光吸收光谱波长偏移修正算法研究[J].光谱学与光谱分析, 2018, 38(11): 3328-3333.
- [17] Yuan S, Kan R F, He Y B, et al. Laser temperature compensation used in tunable diode-laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(5): 0515002.
 袁松,阚瑞峰,何亚柏,等.可调谐半导体激光吸收 光谱中激光器温度补偿[J].中国激光, 2013, 40(5): 0515002.
- [18] 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.
- [19] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2017, 203: 3-69.
- [20] Zhang H, Zhao Z Y, Zhou S. Discussion on mine air composition and content [J]. Guide of Sci-tech Magazine, 2012(15): 84, 172.
 张浩,赵振洋,周松.论矿井空气成分及含量[J].科 技致富向导, 2012(15): 84, 172.