

基于中红外中空波导光纤的呼吸气体 CO₂ 实时测量

马帅, 吴涛*, 孙城林, 周韬, 何兴道

南昌航空大学无损检测教育部重点实验室, 江西 南昌 330063

摘要 提出一种基于中红外中空波导光纤的呼吸气体 CO₂ 测量系统, 该系统使用中心波长为 2.73 μm 的分布式反馈 (DFB) 激光器结合 1 m 长的中空波导光纤, 采用免标定波长调制光谱技术 (CF-WMS) 对呼吸气体 CO₂ 进行实时测量。采用 CF-WMS 技术得到的 CO₂ 气体浓度与配制所得的标准气体浓度之间的线性度为 0.9999, 在体积分数为 0%~6% 的范围内, 测量结果与标准气体体积分数值之间的最大绝对误差为 0.01%。由 CF-WMS 技术反演的 CO₂ 体积分数精度为 1.01×10^{-5} , 在最佳积分时间 26.00 s 时, CO₂ 气体的探测极限为 1.3×10^{-6} 。基于 CF-WMS 技术与传统的标定式波长调制技术 (WMS) 测量 CO₂ 气体体积分数的精度和灵敏度, 并将两者进行比较, 结果发现 CF-WMS 技术相对于 WMS 技术, 测量精度提高了一倍, CF-WMS 技术测量灵敏度为 WMS 技术测量灵敏度的 1.4 倍。对呼吸气体 CO₂ 实时测量时, 采用 CF-WMS 技术测量的背景 CO₂ 体积分数基本稳定在 3.8×10^{-4} 左右, 呼吸末 CO₂ 体积分数稳定在 5.7% 附近。

关键词 光谱学; 激光吸收光谱; 波长调制技术; 呼吸气体分析; 二氧化碳

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1130001

Real-Time Exhaled CO₂ Gas Measurement Using a Mid-Infrared Hollow Waveguide Fiber

Ma Shuai, Wu Tao*, Sun Chenglin, Zhou Tao, He Xingdao

Key Laboratory of Nondestructive Test (Ministry of Education), Nanchang Hangkong University,
Nanchang, Jiangxi 330063, China

Abstract In this study, we propose an exhaled CO₂ gas measurement system based on a mid-infrared hollow waveguide fiber. A distributed-feedback (DFB) laser with a central wavelength of 2.73 μm and a 1-m hollow waveguide fiber were used in the proposed system. The exhaled CO₂ gas was measured in real time via calibration-free wavelength modulation spectroscopy (CF-WMS). The linearity with respect to the CO₂ concentration obtained via CF-WMS and the prepared standard CO₂ gas concentration is 0.9999. Further, when the volume fraction is 0%–6%, the maximum absolute error between the measurement results and the volume fractions of the standard gas is 0.01%. The precision of the CO₂ volume fraction retrieved via CF-WMS is 1.01×10^{-5} , and the CO₂ gas detection limit is 1.3×10^{-6} at an optimal integration time of 26.00 s. Subsequently, the measurement accuracy and measurement sensitivity of CF-WMS and the traditional calibrated wavelength modulation spectroscopy (WMS) were compared. The obtained results demonstrate that the measurement accuracy and measurement sensitivity of CF-WMS are twice and 1.4 times those of WMS, respectively. The background CO₂ volume fraction obtained via CF-WMS is observed to remain stable at approximately 3.8×10^{-4} during real-time measurement of the exhaled CO₂ gas; further, the CO₂ volume fraction observed immediately after exhalation remains stable at approximately 5.7%.

Key words spectroscopy; laser absorption spectroscopy; wavelength modulation spectroscopy; breathing gas analysis; carbon dioxide

OCIS codes 300.6340; 140.5960; 280.1415; 120.4640

1 引 言

可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 技术一

般采用可调谐激光器作为光源, 采用单程池或多通池作为样品吸收池, 采用的快速扫描激光波长覆盖特定气体分子的强吸收线, 因而具有选择性强、灵敏

收稿日期: 2020-01-19; 修回日期: 2020-01-21; 录用日期: 2020-03-11

基金项目: 江西省科技厅重点研发计划 (20192BBH80019)

* E-mail: wutccnu@nchu.edu.cn

度高和响应速度快等优点,常用于在线测量痕量气体的浓度。TDLAS 技术可分为直接吸收光谱(DAS)技术^[1-2]和波长调制吸收光谱(WMS)技术^[3-4]。DAS 技术采用谱线线型(高斯线型、洛伦兹线型、Voigt 线型和硬/软碰撞线型)对吸收谱线以谱线拟合的方式直接反演气体浓度,无需对系统进行标定。WMS 技术采用高频调制信号(>1 kHz)有效限制 $1/f$ 噪声,采用低频扫描信号实现对输出波长的调谐,最后将高频调制信号和低频扫描信号叠加至激光器控制器的电流驱动端。

在传统的 WMS 技术中,测量系统通常是获取二次谐波峰值信号(WMS $2f$),或者为了减少激光光强波动的影响需获取一次谐波归一化二次谐波信号(WMS $2f/1f$)。这种技术虽然方法简单,但是需要测量不同浓度的标准气体信号以对系统进行校准。免标定波长调制光谱技术(CF-WMS)技术^[5-6]则是采用模拟二次谐波谱线对测量得到的二次谐波吸收谱进行迭代和拟合,并直接反演气体浓度,实现对气体的免标定测量,其测量准确性取决于二次谐波理论模型和测量的二次谐波谱线质量。Reid 等^[7]推导出了二次谐波的表达式。Henningsen 等^[8]提出了一种免标定方法,即利用二次谐波的峰谷比并结合线宽测量气体浓度。Liu 等^[9]通过线性拟合调制后的激光光强信号来修正激光光强波动对 WMS $2f$ 信号的影响。Li 等^[10]利用 WMS $2f$ 信号测量了高压气体的温度和待测气体浓度,并探测了水汽在 1388 nm 处的压力增宽特征,验证并改进了模型。Duffin 等^[11]给出了 WMS $2f/1f$ 信号理论公式,利用 WMS $2f/1f$ 实现了免标定气体温度和浓度的测量。Rieker 等^[12]采用 WMS $2f/1f$ 技术同时测量了燃烧过程中的水汽温度和浓度。Li 等^[13]采用 CF-WMS 技术,提出了一种波长和频率解复用相结合的方法来区分激光信号,并给出了最佳的激光调制波形,讨论了压力和光学深度对 WMS 信号的影响。Sun 等^[14]通过计算 WMS $nf/1f$ ($n \geq 2$) 信号比值,反演了高压情况下的 CO 浓度。Owen 等^[15]利用 WMS $2f/1f$ 免标定测量方法,采用量子级联激光器结合光程长为 76 m 的多通池对呼吸气体中痕量 NH_3 进行测量,其探测极限为 7×10^{-9} 。Zhao 等^[16]提出一种免标定波长调制测量方法,建立了频率响应模型,采用 1.523 μm 分布反馈式(DFB)激光器结合吸收池对乙炔进行测量,并与传统的波长调制光谱技术进行对比,新方法的拟合残差是传统方法的 1/4。Zarin 等^[17]采用

CF-WMS 技术,利用 2.004 μm 的垂直腔面发射激光器(VCSEL)对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌代谢排放的 CO_2 二氧化碳进行测量。汪步斌等^[18]提出了基于三角波调制的免标定波长调制方法,实验结果表明,WMS $2f/1f$ 信号拟合结果的相对残差小于 1.25%。陈家金等^[19]采用 CF-WMS 技术结合 10.5 m 长的多通池对乙炔进行测量,系统的测量误差小于 5%,探测极限可达到 3.1×10^{-8} 。

基于中空波导光纤的气体传感器具有响应时间快、物理尺寸小、质量小、可实时在线测量等优点,适用于潮汐呼吸循环过程监测。本文使用中心波长为 2.73 μm 处的 DFB 激光器作为光源,1 m 长的中空波导光纤作为气体吸收池,采用 CF-WMS 技术对配制的标准 CO_2 气体进行测量。实验获得了 CF-WMS 技术测量的准确度、精度和灵敏度,并将基于 CF-WMS 技术测量 CO_2 气体的精度和灵敏度与基于 WMS 技术的测量结果进行对比。最后采用两种技术同时对呼吸气体 CO_2 进行实时测量,分析了测量结果。

2 基本原理

在波长调制光谱技术中,将锁相放大器产生的一个高频(>1 kHz)的正弦波信号加载到 DFB 激光器的注入电流 i_c 上,激光器的频率随之被调制,频率表达式为

$$v(t) = v_c + v_a \cos(2\pi ft), \quad (1)$$

式中: v_c 为激光器的中心频率; v_a 和 f 分别为调制信号的频率振幅和调制频率。

当处于弱吸收时,激光通过吸光度为 $\alpha(v)$ 的样品后的探测器信号 $S[v(t)]$ 可表示为

$$S[v(t)] = \eta I[v(t)] = \eta I_0 \exp\{\alpha[v(t) - v_0]\} \approx \eta I_0 \{1 - \alpha[v_d + v_a \cos(2\pi ft)]\}, \quad (2)$$

式中: η 为光电探测器的光电转换系数; $I[v(t)]$ 为有吸收时探测器接收到的光功率; I_0 为无吸收时探测器接收到的光功率; $v_d = v_c - v_0$ 。

吸光度可以用归一化线型函数 $\chi(v)$ 表示为

$$\alpha(v) = S\chi(v)n_a L = S\chi(v)c_a n_{\text{tot}} L, \quad (3)$$

式中: S 为气体分子吸收强度; n_a 为吸收分子的密度; L 为有效程长; c_a 为吸收分子的摩尔分数; n_{tot} 为气相物质的总密度数。

锁相放大器的 n 次谐波输出的同步信号 $S_n^{\text{in}}(v_d, v_a)$ 和异步信号 $S_n^{\text{out}}(v_d, v_a)$ 分别与探测器的第 n 个傅里叶系数的偶分量 $S_n^{\text{even}}(v_d, v_a)$ 和奇分量 $S_n^{\text{odd}}(v_d, v_a)$ 呈比例关系,即

$$S_n^{\text{in}}(v_d, v_a) = \beta S_n^{\text{even}}(v_d, v_a), \quad (4)$$

$$S_n^{\text{out}}(v_d, v_a) = \beta S_n^{\text{odd}}(v_d, v_a), \quad (5)$$

式中: β 为锁相放大器的增益。

锁相放大器的 n 次谐波信号可写为

$$S_n^{\text{in}}(v_d, v_a) = -\beta\eta I_0 S n_a L \chi_n^{\text{even}}(v_d, v_a), \quad (6)$$

式中: $\chi_n^{\text{even}}(v_d, v_a)$ 为波长调制线型函数的第 n 个傅里叶系数的偶数分量。对于 $n > 0$ 时有

$$\chi_n^{\text{even}}(v_d, v_a) = \frac{2}{\tau} \int_0^{\tau} \chi(v_d, v_a, t) \cos(2\pi n f t) dt, \quad (7)$$

式中: 积分时间 τ 为调制频率的倒数或调制频率的整数倍; $\chi(v_d, v_a, t)$ 是与时间相关的线型函数。

在压力增宽占支配地位时, 可以运用峰值归一化的洛伦兹线型模拟气体吸收谱线, 表达式为

$$\bar{\chi}_L(\bar{v}_d, \bar{v}_a, t) = \frac{1}{1 + [\bar{v}_d + \bar{v}_a \cos(2\pi n f t)]^2}, \quad (8)$$

式中: \bar{v}_a 和 \bar{v}_d 分别是宽度归一化的调制幅度和失谐频率, 分别表示为 $v_a/\delta v_L$ 和 $v_d/\delta v_L$, 其中 δv_L 为洛伦兹线型的半峰半宽。

基于洛伦兹线型的情况下, 锁相放大器输出的 n 次谐波信号可以表示为

$$S_{L,n}^{\text{in}}(\bar{v}_d, \bar{v}_a) = -\beta\eta I_0 S n_a L \chi_{L,n}^{\text{even}}(\bar{v}_d, \bar{v}_a), \quad (9)$$

式中: $\chi_{L,n}^{\text{even}}(\bar{v}_d, \bar{v}_a)$ 为波长调制面积归一化的洛伦兹线型第 n 阶傅里叶系数的偶数分量。

由(9)式可得, 前置系数 $-\beta\eta I_0 SL$ 只会影响幅值变化, 在设备固定吸收峰选定的情况下, 可以认为其值不变, $\chi_{L,n}^{\text{even}}$ 不仅影响波形形状, 而且和 $v_a, v_d, \delta v$ 有关, n_a 不影响线型且求出 n_a 就能求出浓度。拟合二次谐波反演待测气体浓度流程见图 1。

3 实验与结果分析

3.1 实验装置

为了实现呼吸气体中 CO_2 的测量, 搭建了基于中空光纤的呼吸 CO_2 气体检测系统。图 2 为检测系统的结构图。系统采用的是 Nanoplus 公司生产的 $2.73 \mu\text{m}$ DFB 激光器, 由激光控制器控制激光器的电流和温度。激光器设定温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 电流为 149.38 mA 。为了实现激光器的调谐, 利用函数发生器产生峰峰值为 0.43 V 、频率为 20 Hz 的锯齿波扫描信号, 利用锁相放大器 (Stanford Research Systems, SR830) 产生 1.68 kHz 高频正弦波信号, 通过加法器将扫描信号和高频正弦波信号叠加送入到激光控制器的电流调制端口。激光器的工作中心波数为 3661.637 cm^{-1} , 其扫描范围为 $3661.46553 \sim 3661.81846 \text{ cm}^{-1}$ 。气体池模块主要由 1 m 长的中

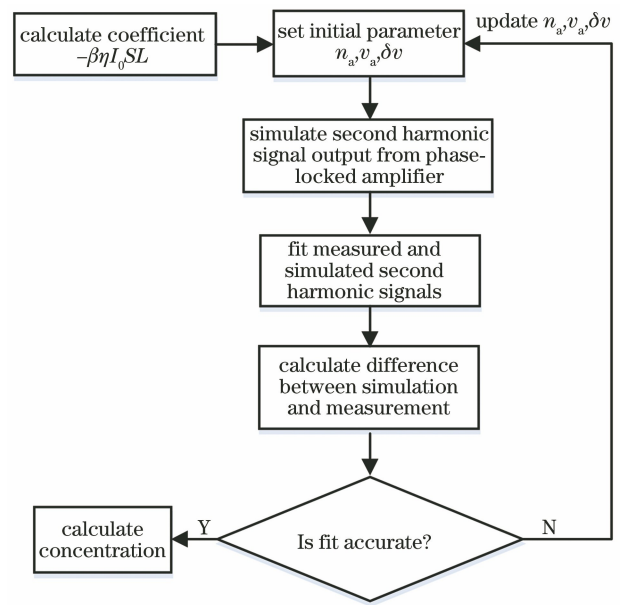


图 1 数值分析反演气体浓度流程图

Fig. 1 Flowchart of the numerical analysis to inverse gas concentration

空光纤 (Polymicro Technologies, HWEA1000160) 组成, 其内径为 1 mm , 外径为 1.6 mm , 体积约为 0.785 cm^3 。激光器出射激光经非球面透镜准直后, 经光阑 (孔径 1 mm) 直接耦合到中空波导光纤内。调节激光器位置和出射激光角度, 使得激光光束与中空波导光纤共轴。信号检测模块主要由光电探测器和上位机组成。光电探测器 (VIGO system, PVI-4TE-10.6) 将检测到的光强信号转化成电信号, 电信号经锁相放大器解调后, 利用上位机内的采集卡结合 Labwindows 采集程序和二次谐波信号拟合程序实时反演 CO_2 气体浓度。当测量呼吸气体时, 通过呼吸管将呼出气体缓慢而稳定地吹入缓冲室, 缓冲室为 1 m 的 PFA (Polyfluoroalkoxy) 管, 呼吸管下端口分布有小孔, 起气体缓冲的作用。真空泵 (DIVAC 1.2L) 将呼吸气体抽入中空波导管内。压力计控制器 (MKS Instrument, 640B) 和质量流量计 MFC3 (MKS Instrument, GV50A) 共同控制并稳定中空波导管内的压力。 CO_2 标准气体由高纯度 CO_2 气体与高纯度的 N_2 气体 (体积分数 $\geq 99.999\%$) 混合而成, 测量标准气体时, 利用两台质量流量控制器 MFC1 (MKS Instrument, GV50A) 和 MFC2 (MKS Instrument, GV50A) 分别控制 CO_2 气体与 N_2 气体的流速, 从而配制不同浓度的 CO_2 标准气体。

3.2 CO_2 吸收谱线的选取

CO_2 的吸收谱线是根据 HITRAN 2016 数据库^[20] 进行选择的, 所选择的吸收谱线位于 3661.637 cm^{-1}

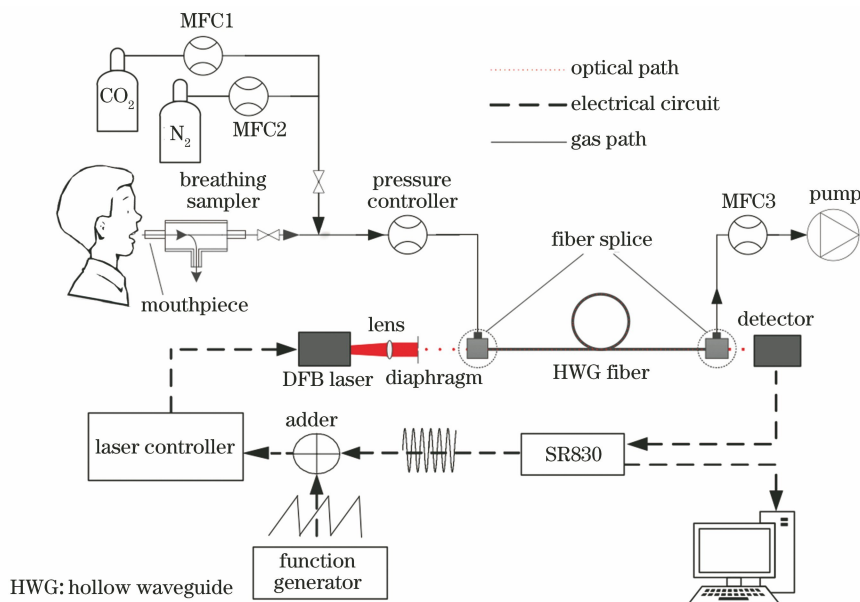


图 2 基于中空光纤的呼吸气体 CO₂ 检测系统

Fig. 2 Exhaled CO₂ gas detection system based on hollow waveguide fiber

附近,吸收线强为 $7.135 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。该位置能够避免呼吸气体中其他气体(N₂、O₂、H₂O、Ar)的干扰。图 3 为 CO₂ 和 H₂O 在温度 $T = 293.15 \text{ K}$ 、压强 $P = 36 \text{ kPa}$ 、光程长 $L = 1 \text{ m}$ 的条件下,采用 Voigt 线型函数模拟得到的 CO₂ 和 H₂O 的吸收谱线。

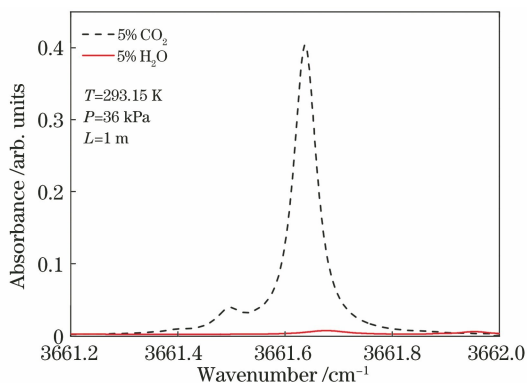


图 3 5% CO₂ 和 5% H₂O 在 3661.637 cm⁻¹附近的模拟吸收谱线(5%为体积分数)

Fig. 3 Absorption signal simulation for CO₂ and H₂O gases with volume fraction of 5% around 3661.637 cm⁻¹

3.3 CF-WMS 技术测量准确度

图 4 为在温度 $T = 293.15 \text{ K}$ 、压强 $P = 36 \text{ kPa}$ 的条件下吸收池内 CO₂ 体积分数为 5% 时测量得到的二次谐波吸收信号和拟合结果图。由图 3 可知,测量结果与拟合结果非常吻合,其线型拟合度达到 99% 以上。通过二次谐波谱线拟合获得的 CO₂ 体积分数值为 5.0016%, 其体积分数测量误差为 0.032%。

在常温($T = 293.15 \text{ K}$)条件下,将配制的不同

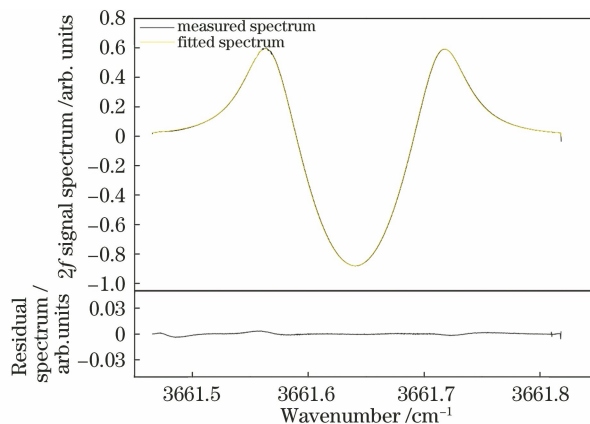


图 4 2f-WMS 测量光谱(实线)、拟合光谱(虚线)以及拟合残差

Fig. 4 Measured spectrum (solid line) and fitted spectrum (dotted line) of 2f-WMS, as well as fitting residual

浓度的 CO₂ 气体通过流量计和隔膜泵通入中空光纤,采用 CF-WMS 技术测量气体吸收信号。图 5 为在压强为 $P = 36 \text{ kPa}$ 的条件下配制标准 CO₂ 气体体积分数分别为 3×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5% 和 6% 时采用 CF-WMS 技术获得的测量结果。由图 5 可知,采用 CF-WMS 技术得到的气体浓度与配制所得的标准气体体积分数之间的线性系数 $R^2 = 0.9999$, 测量结果与标准气体体积分数值之间的最大绝对误差为 0.01%, 平均绝对误差为 0.004%。

3.4 CF-WMS 技术和 WMS 技术的测量精度和灵敏度比较

WMS 技术需要已知二次谐波信号幅值的标定

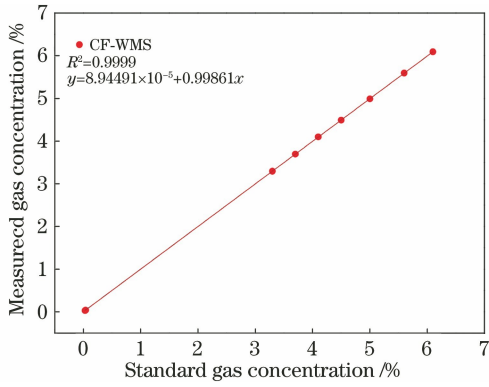


图 5 CF-WMS 反演的 CO₂ 浓度与标准气体浓度的相关性
Fig. 5 Relationship between retrieved CO₂ concentration by CF-WMS and standard CO₂ gas concentration

曲线。图 6 显示了 2f 信号峰值与不同 CO₂ 标准气体浓度之间的关系。为了评估 CF-WMS 技术和 WMS 技术的探测精度,将 3×10^{-4} 的标准 CO₂ 气体持续通入中空光纤内,控制光纤内的压强稳定在 36 kPa,连续采集 600 个谱,每个谱的间隔时间为 0.54 s。图 7 (a) 和 (b) 分别显示了 CF-WMS 和 WMS 技术测量的 CO₂ 体积分数随时间变化的分布情况和频数分布直方图。利用 Origin 软件对直方

图进行高斯拟合,拟合得到的高斯线型的半峰半宽即为测量精度。由图 7(a)可知,CF-WMS 技术反演得到的 CO₂ 浓度精度为 1.01×10^{-5} ,对应测量得到的体积分数为 $(2.958 \pm 0.101) \times 10^{-4}$,由图 7(b)可知,WMS 技术获得的 CO₂ 体积分数精度为 2.15×10^{-5} ,对应测量得到的体积分数值为 $(2.979 \pm 0.215) \times 10^{-4}$ 。CF-WMS 技术与 WMS 技术相比,测量精度提高了一倍。

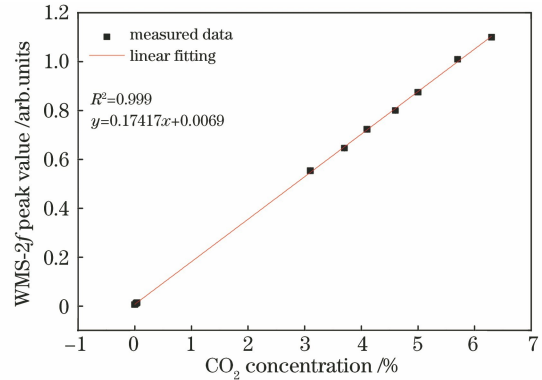


图 6 2f 信号峰值与不同 CO₂ 体积分数之间的关系
Fig. 6 Relationship between the WMS-2f peak value and the CO₂ concentration

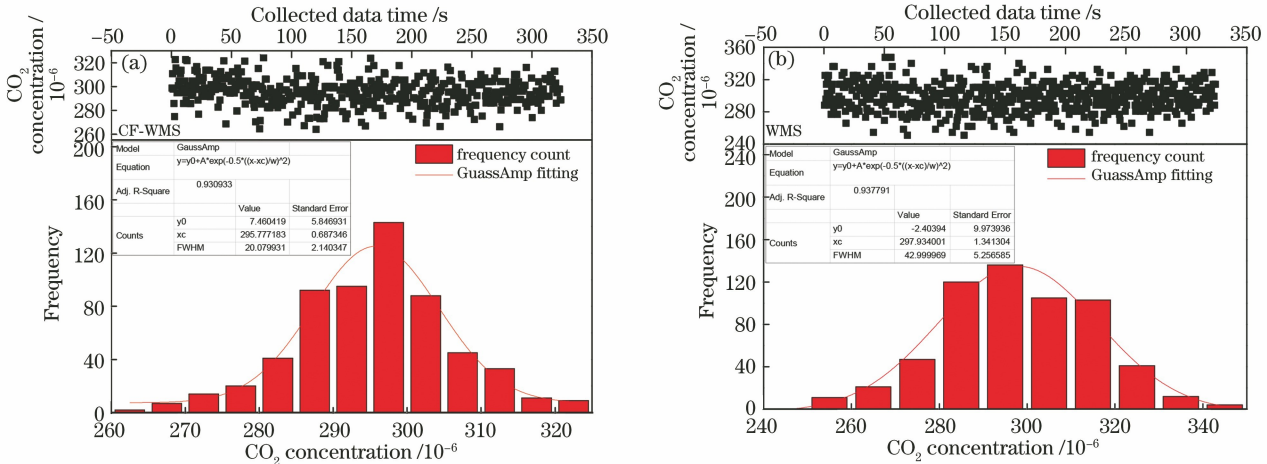


图 7 CO₂ 体积分数的频率分布直方图。(a)采用 CF-WMS 技术获得的体积分数及其随测量时间变化的分布情况;
(b)采用 WMS 技术获得的体积分数及其随测量时间变化的分布情况

Fig. 7 Histogram plot of CO₂ concentration. (a) Distribution of CO₂ concentration with measurement time obtained by CF-WMS; (b) distribution of CO₂ concentration with measurement time obtained by WMS

为了评估系统的稳定性,利用标准气体配制体积分数为 3×10^{-4} 的 CO₂ 气体,在压强和温度不变的条件连续测量 600 个谱,每个谱的采集时间为 0.54 s,对两种不同的数据处理方法获得的浓度进行 Allan 方差分析。由图 8 可知,在积分时间为 0.54 s 时,CF-WMS 和 WMS 技术获得的探测极限分别为 9.2×10^{-6} 和 1.7×10^{-5} ,在最佳积分时间 26.00 s 时,CF-WMS 和 WMS 技术获得的探测极限

分别为 1.3×10^{-6} 和 1.8×10^{-6} 。实验结果表明,CF-WMS 技术测量灵敏度为 WMS 技术测量灵敏度的 1.4 倍。

3.5 呼吸气体实时测量

为了测量实际呼吸气体浓度,要求志愿者尽可能保持匀速自然呼吸的状态,以测得志愿者在正常生理状态下呼出 CO₂ 的浓度。为了验证 CO₂ 呼吸系统的实用性和有效性,测量了一位志愿者呼吸时

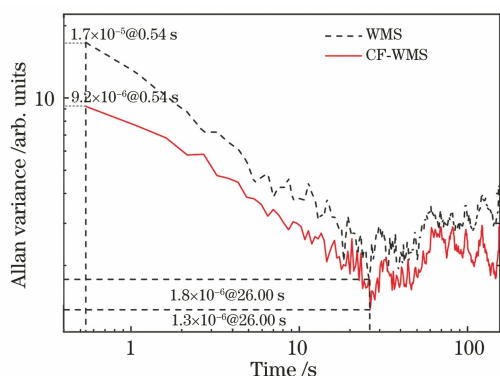
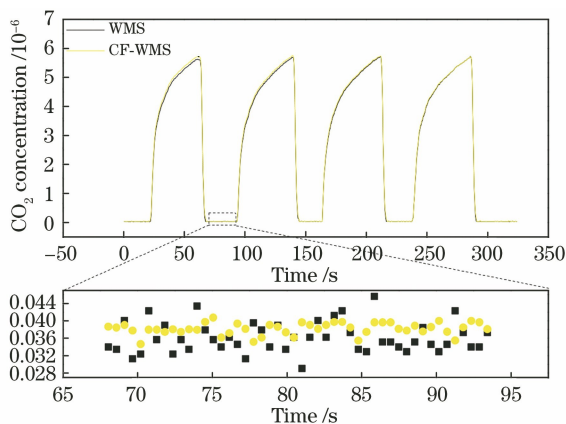


图 8 测量系统的 Allan 方差图

Fig. 8 Allan deviation plot for measurement system

的实时 CO_2 浓度变化动态图。图 9 为 CF-WMS 和 WMS 技术测量获得的实验结果图。吸气时,测量得到的 CO_2 为实验室空气中的 CO_2 ,呼气时,测量得到的 CO_2 为人体呼出气体中的 CO_2 。从图 9 可知,利用 CF-WMS 技术测得实验室环境内的 CO_2 体积分数基本稳定在 3.8×10^{-4} 左右,呼吸末 CO_2 体积分数基本稳定在 5.7% 左右,而 WMS 技术测得实验室环境内的 CO_2 浓度波动大,呼吸末 CO_2 体积分数波动也相对较大。

图 9 CF-WMS 和 WMS 实时测量呼吸气体 CO_2 结果对比图Fig. 9 Comparison of real-time measurement results of exhaled CO_2 gas detected by CF-WMS and WMS

4 结 论

本文搭建了一套基于中空波导光纤的呼吸气体 CO_2 实时测量系统,采用中心波长为 $2.73 \mu\text{m}$ 处的 DFB 激光器结合 1 m 长的中空光纤对呼吸气体 CO_2 进行实时测量。在体积分数 $0\% \sim 6\%$ 的范围内,采用 CF-WMS 技术得到的气体体积分数与配制获得的标准气体体积分数之间的线性系数 $R^2 = 0.9999$,测量结果与标准气体体积分数值之间的最大绝对误差为 0.01% ,平均绝对误差为 0.004% 。在

测量 3×10^{-4} 的 CO_2 标准气体时,CF-WMS 技术反演的 CO_2 体积分数精度为 1.01×10^{-5} ,对应测量得到的体积分数值为 $(2.958 \pm 0.101) \times 10^{-4}$ 。在积分时间为 0.54 s 时,CF-WMS 技术获得的探测极限为 9.2×10^{-6} ,在最佳积分时间 26.00 s 时,CF-WMS 技术获得的探测极限为 1.3×10^{-6} 。将 CF-WMS 技术与 WMS 技术测量 CO_2 气体体积分数的精度和灵敏度进行比较,CF-WMS 技术相对于 WMS 技术测量精度提高了一倍,CF-WMS 技术测量灵敏度为 WMS 技术测量灵敏度的 1.4 倍。CF-WMS 测量系统具有探测灵敏度高、精度高、响应时间快和免标定等优点,在呼吸气体诊断中具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Craig I M, Cannon B D, Taubman M S, et al. Sensing of gaseous HF at low part-per-trillion levels using a tunable $2.5\text{-}\mu\text{m}$ diode laser spectrometer operating at ambient pressure[J]. Applied Physics B, 2015, 120(3): 505-515.
- [2] Xiong B, Du Z H, Liu L, et al. Hollow-waveguide-based carbon dioxide sensor for capnography [J]. Chinese Optics Letters, 2015, 13(11): 111201.
- [3] Pal M, Maity A, Pradhan M. A continuous-wave quantum cascade laser near $7.5 \mu\text{m}$ combined with $2f$ -wavelength modulation spectroscopy for trace monitoring of ambient CH_4 concentrations[J]. Laser Physics, 2018, 28(10): 105702.
- [4] Maity A, Pal M, Maithani S, et al. Wavelength modulation spectroscopy coupled with an external-cavity quantum cascade laser operating between 7.5 and $8 \mu\text{m}$ [J]. Laser Physics Letters, 2018, 15(4): 045701.
- [5] Goldenstein C S, Strand C L, Schultz I A, et al. Fitting of calibration-free scanned-wavelength-modulation spectroscopy spectra for determination of gas properties and absorption lineshapes [J]. Applied Optics, 2014, 53(3): 356-367.
- [6] Westberg J, Wang J Y, Axner O. Fast and non-approximate methodology for calculation of wavelength-modulated Voigt lineshape functions suitable for real-time curve fitting [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2012, 113(16): 2049-2057.
- [7] Reid J, Labrie D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers: comparison of experiment and theory [J]. Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry, 1981, 26(3): 203-210.
- [8] Henningsen J, Simonsen H. Quantitative wavelength-modulation spectroscopy without certified

- gas mixtures [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2000, 70(4): 627-633.
- [9] Liu J T C, Jeffries J B, Hanson R K. Wavelength modulation absorption spectroscopy with $2f$ detection using multiplexed diode lasers for rapid temperature measurements in gaseous flows [J]. Applied Physics B, 2004, 78(3/4): 503-511.
- [10] Li H J, Rieker G B, Liu X, et al. Extension of wavelength-modulation spectroscopy to large modulation depth for diode laser absorption measurements in high-pressure gases [J]. Applied Optics, 2006, 45(5): 1052-1061.
- [11] Duffin K, McGettrick A J, Johnstone W, et al. Tunable diode-laser spectroscopy with wavelength modulation: a calibration-free approach to the recovery of absolute gas absorption line shapes [J]. Journal of Lightwave Technology, 2007, 25(10): 3114-3125.
- [12] Rieker G B, Jeffries J B, Hanson R K. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments [J]. Applied Optics, 2009, 48(29): 5546-5560.
- [13] Li N, Weng C S. Calibration-free wavelength modulation absorption spectrum of gas [J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(7): 070701.
李宁, 翁春生. 非标定波长调制吸收光谱气体测量研究 [J]. 物理学报, 2011, 60(7): 070701.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Zhao G, Tan W, Hou J J, et al. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy based on a swiftly determined wavelength-modulation frequency response function of a DFB laser [J]. Optics Express, 2016, 24(2): 1723-1733.
- [17] Zarin A S, Chakraborty A L, Upadhyay A. Absolute noninvasive measurement of CO₂ mole fraction emitted by *E. coli* and *S. aureus* using calibration-free $2f$ WMS applied to a 2004 nm VCSEL [J]. Optics Letters, 2017, 42(11): 2138-2141.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.