

光学学报

基于二次谐波峰高-峰宽特征的免标定 波长调制光谱方法

王一红, 周宾*, 赵荣, 汪步斌

东南大学能源与环境学院能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 210096

摘要 提出一种基于二次谐波峰高-峰宽特征的免标定波长调制光谱方法, 并给出任意调制系数下, 考虑 Voigt 线型的光谱吸收率二次谐波峰高-峰宽解析表达式。与传统的谐波波形拟和方法相比, 所提方法只需要进行一次滤波处理, 对计算资源要求更低; 不需要利用 HITRAN 2020 数据库中的碰撞加宽系数、温度依赖指数等光谱参数, 理论上更加适用于复杂气体组分下的测量。在实验室搭建 WMS 测量系统开展室温下 CH_4 摩尔分数的测量实验, 实验结果表明, 在 20 cm 光程下, 当 CH_4 摩尔分数大于 2.08×10^{-3} 时, 所提方法的测量相对偏差小于 2%。

关键词 光谱学; 吸收光谱; 波长调制; 免标定; 快速算法; 甲烷检测

中图分类号 TN219

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2030001

Calibration-Free Wavelength Modulation Spectroscopy Method Based on the Height-Width Characteristic of Second Harmonic

Wang Yihong, Zhou Bin*, Zhao Rong, Wang Bubin

Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China

Abstract This paper proposes a calibration-free wavelength modulation spectroscopy (WMS) method based on the height-width characteristic of the second harmonic and gives the analytical expression of the height and width of the second harmonic for the spectral adsorption factor considering the Voigt line-shape function under arbitrary modulation index. Compared with the traditional harmonic waveform fitting method, this method only requires filtering processing once and has lower requirements for computing resources. Instead of using spectral parameters such as collisional broadening coefficients and temperature-dependent indexes from the HITRAN 2020 database, it is theoretically more suitable for measurements under complex gas components. A WMS measurement system is set up in the laboratory to measure the mole fraction of CH_4 at room temperature. The experimental results reveal that when the mole fraction of CH_4 is greater than 2.08×10^{-3} under the 20 cm optical path, the relative deviation of the proposed method is less than 2%.

Key words spectroscopy; absorption spectrum; wavelength modulation; calibration-free; rapid algorithm; CH_4 detection

1 引言

可调谐激光二极管吸收光谱技术因其高灵敏度、高选择性和快速响应的特点, 被广泛应用于痕量气体的检测与燃烧诊断研究^[1-5]。为了提高信噪比, 信号检测中常采用波长调制光谱(WMS)方法^[6-7]。在 WMS 方法的实际应用中, 测量结果一般需要经过标准气体标定, 由于实际环境与标定环境不同, 测量数据会存在一定的误差。为了解决 WMS 方法的标定难题, 研究

人员提出了一系列免标定 WMS 方法。

Li 等^[8]提出一个用于仿真 WMS 谐波信号的数学模型, 然而该模型对谱线参数(自展宽系数、碰撞展宽系数等)的准确性有较大依赖。Rieker 等^[9]推导出 WMS 谐波表达式, 并采用一次谐波对二次谐波进行归一化(WMS-2f/1f)的方式消除光强波动的影响。Sun 等^[10-11]在此基础上提出一种基于 WMS-2f/1f 波形拟合的测量方法, 该方法极大地拓展了免标定 WMS 方法的适用范围^[12-14]。然而, WMS-2f/1f 波形拟合方

收稿日期: 2021-10-29; 修回日期: 2022-03-15; 录用日期: 2022-04-19

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0603204)、国家自然科学基金(50976024, 50906013)

通信作者: *zhoubinde@seu.edu.cn

法需要大量的迭代计算,每一步迭代都需要进行信号的滤波和拟合处理,计算效率较低,测量实时性难以保证。为了提高计算效率,Chen等^[15]提出一种基于零次、二次、四次谐波的非拟合WMS方法(Chen方法),然而该方法由洛伦兹线型函数导出,不适用于低压、常压气体的检测。更严重的是,零次谐波极易受到环境噪声的干扰,因此Chen方法在航空发动机燃烧诊断等实际环境下的应用遇到了困难。本课题组最近提出一种基于非零偶次谐波的非拟合WMS方法^[16](Wang方法),该方法适用于任意谱线线型,通过简单的代数计算即可获得温度、摩尔分数等关键参数。但是,Wang方法至少需要进行三次滤波计算(二次、四次和六次谐波),对于航空发动机燃烧诊断等需要采用高调制频率的应用场合,高次谐波计算对测量信号采样率以及光电探测器带宽提出了更高的要求。因此,从更少的谐波中提取有效信息,对提高方法计算效率,降低系统的硬件要求有着重要意义。

本文在详细理论分析的基础上,推导出适用于任意调制系数下的考虑Voigt线型的二次谐波峰高-峰宽解析表达式,并据此提出一种新的基于二次谐波峰高-峰宽特征的气体参数测量方法。该方法首先通过对谐波峰宽的迭代计算获得吸收谱线的展宽参数,再利用谐波峰高与吸收谱线展宽、积分吸收面积之间的函数关系计算得到积分吸收面积。为了验证所提方法的可靠性和精确性,在实验室搭建WMS测量系统,开展室温下CH₄摩尔分数的测量实验,并将所提方法与WMS-2f/1f波形拟合方法以及Wang方法的计算结果进行比较。

2 测量原理

2.1 理论基础

当激光器注入电流受到角频率为 ω 的高频正弦信号调制时,激光波数 $\nu(t)$ 及光强 $I_0(t)$ ^[9]可表示为

$$\begin{cases} \nu(t) = \nu_1 + a \cos(\omega t) \\ I_0(t) = I_1 \left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} i_k \cos(k\omega t + \phi_k) \right] \end{cases}, \quad (1)$$

式中: ν_1 为激光中心波数; a 为调制深度; I_1 为平均光强; i_k 为第 k 阶光强调制幅度; ϕ_k 为波长调制与第 k 阶光强调制之间的相位差。对于孤立吸收谱线,定义调制系数 $m = 2a/\lambda$,其中 λ 为谱线的半峰全宽(FWHM)。由Beer-Lambert定律可知,时域光谱吸收率 $\alpha[\nu(t)]$ 可写为

$$\alpha[\nu(t)] = -\ln(I_t/I_0) = A\varphi[\nu(t)], \quad (2)$$

式中: I_t 和 I_0 分别为透射光和入射光的光强; A 为积分吸收面积; $\varphi(\cdot)$ 为归一化Voigt线型函数^[17]。

$$\varphi[\nu(t)] = c_L \frac{2}{\pi\lambda} \frac{1}{1 + \left[\frac{\nu(t) - \nu_0}{\lambda/2} \right]^2} + c_G \frac{2}{\lambda} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{\nu(t) - \nu_0}{\lambda/2} \right]^2 \right\}, \quad (3)$$

式中: ν_0 为吸收谱线中心波数; c_L 和 c_G 分别为Lorenz展宽 λ_L 和Gauss展宽 λ_G 的权重系数。 c_L 、 c_G 和 λ 的表达式为

$$\begin{cases} c_L = 0.6818817 + 0.6129331d - 0.1838439d^2 - 0.1156844d^3 \\ c_G = 0.3246017 - 0.6182531d + 0.1768139d^2 + 0.1210944d^3, \\ \lambda = 0.5346\lambda_L + \sqrt{0.2166\lambda_L^2 + \lambda_G^2} \end{cases}, \quad (4)$$

式中: $d = (\lambda_L - \lambda_G)/(\lambda_L + \lambda_G)$ 。引入表征激光中心波数相对偏移量的无量纲参数 $\Delta = 2(\nu_1 - \nu_0)/\lambda$,那么 $\varphi[\nu(t)]$ 可表示为

$$\varphi[\nu(t)] = \frac{2c_L}{\pi\lambda} \left[L(\Delta, m) + \frac{c_G}{c_L} \sqrt{\pi \ln 2} G(\Delta, m) \right], \quad (5)$$

式中: $L(\Delta, m) = \{1 + [\Delta + m \cos(\omega t)]^2\}^{-1}$;
 $G(\Delta, m) = \exp\{-\ln 2 [\Delta + m \cos(\omega t)]^2\}$ 。

采用数字锁相滤波方法^[10]对时域光谱吸收率 $\alpha[\nu(t)]$ 进行处理,可以得到各次谐波,其中典型的二次谐波波形 H^e 如图1所示, H^e 在吸收中心处的高度为峰高 $H_{\nu_0}^e$,两侧旁峰宽度为峰宽 Λ 。利用峰高 $H_{\nu_0}^e$ 与峰宽 Λ 来表征 $\alpha[\nu(t)]$ 的吸收线型及吸收强度,从而实现气体参数的测量。下文将分析在任意调制系数且吸收线型为Voigt线型下的峰高 $H_{\nu_0}^e$ 和峰宽 Λ 与光谱吸收率的关系。

2.2 二次谐波峰高的计算

由式(2)可知,时域光谱吸收率 $\alpha[\nu(t)]$ 与时域线

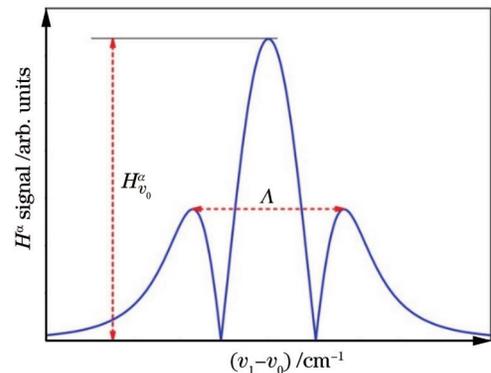


图1 光谱吸收率 $\alpha(\nu)$ 的二次谐波波形 H^e

Fig. 1 Second harmonic waveform H^e of spectral absorptivity $\alpha(\nu)$

型函数 $\varphi[\nu(t)]$ 成正比,因此只需对时域 $\varphi[\nu(t)]$ 谐波的峰高进行分析即可。Arndt^[18]通过Fourier分析得到 $L(\Delta, m)$ 的各次谐波的解析表达式,其中二次谐

波 H^L 为

$$\begin{cases} H^L = \frac{4}{m^2} - \frac{\sqrt{2} (R + 1 - \Delta^2) \sqrt{R + X} + 2|\Delta| \sqrt{R - X}}{m^2 R}, \\ X = 1 - \Delta^2 + m^2 \\ R = \sqrt{X^2 + 4\Delta^2} \end{cases} \quad (6)$$

在吸收中心处 $\Delta = 0$, H^L 谐波的中心高度为

$$H_{v_0}^L = \frac{4}{m^2} - \frac{2(2 + m^2)}{m^2 \sqrt{1 + m^2}} \quad (7)$$

$G(\Delta, m)$ 的各次谐波没有简单的解析表达式, Kluczynski 等^[19] 给出了其偶次谐波的无穷级数展开式, 并给出了 H^G 谐波的中心高度表达式, 即

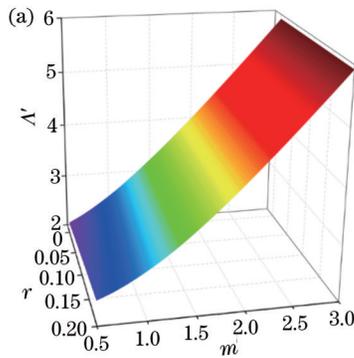
$$H_{v_0}^G = 2 \exp(-m^2 \ln 2/2) I_1(m^2 \ln 2/2), \quad (8)$$

式中: $I_1(\bullet)$ 为第一类一阶变形 Bessel 函数。由式(5)可知, $\varphi[v(t)]$ 由 $L(\Delta, m)$ 和 $G(\Delta, m)$ 线性组成, 根据数字锁相滤波的线性性质, 时域光谱吸收率 $\varphi[v(t)]$ 的二次谐波 H^a 的中心高度也是 $H_{v_0}^L$ 和 $H_{v_0}^G$ 的线性函数, 具体数学表示式为

$$H_{v_0}^a = \frac{4A}{\lambda} \left[\frac{c_L}{\pi} \left(\frac{2}{m^2} - \frac{2 + m^2}{m^2 \sqrt{1 + m^2}} \right) + c_G \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp(-m^2 \ln 2/2) I_1(m^2 \ln 2/2) \right] \quad (9)$$

2.3 二次谐波峰宽的计算

根据数字锁相滤波的线性性质, $\alpha[v(t)]$ 的谐波与



$\varphi[v(t)]$ 的谐波形状相同, 只是幅值上相差一个比例系数 A , 因此只需要讨论 $\varphi[v(t)]$ 的谐波峰宽即可。为讨论方便, 引入特征函数 $F[v(t)] = L(\Delta, m) + r \sqrt{\pi \ln 2} G(\Delta, m)$, 其中 $r = c_G/c_L$ 为线型参数, 显然 H^a 与 $F[v(t)]$ 的二次谐波的无量纲峰宽 Δ' 相等。由于无法获得 Δ' 与 r, m 之间的解析关系式, 本文采用数值方法给出其近似计算公式。通过数值仿真计算得到 Δ' 在 $0 \leq r \leq 0.2, 0.5 \leq m \leq 3$ 范围内 (该数值范围可根据实际谱线参数调整的二维分布如图 2(a) 所示。注意到 Δ' 是关于 r 和 m 的光滑函数, 利用简单函数就可以进行较好的拟合, 利用式(10)的近似公式对仿真数据进行最小二乘拟合, 拟合残差如图 2(b) 所示, 可以看到, 最大相对误差小于 0.04%, 拟合精度较高。在最佳拟合下, 式(10)中各系数的取值如表 1 所示。

$$\Delta'(r, m) = \frac{p_1 + p_3 r + p_5 m + p_7 r^2 + p_9 m^2 + p_{11} r m}{1 + p_2 r + p_4 m + p_6 r^2 + p_8 m^2 + p_{10} r m} \quad (10)$$

表 1 最佳拟合下, 式(10)的各系数取值

Table 1 Parameters of each coefficient in Eq. (10) under the best fitting

Parameter	Value	Parameter	Value
p_1	1.966194179	p_7	-1.7755132
p_2	0.39093334	p_8	0.017671096
p_3	3.093996758	p_9	1.041510614
p_4	0.388999538	p_{10}	-0.14622152
p_5	0.806546476	p_{11}	-1.07380685
p_6	-0.28913222		

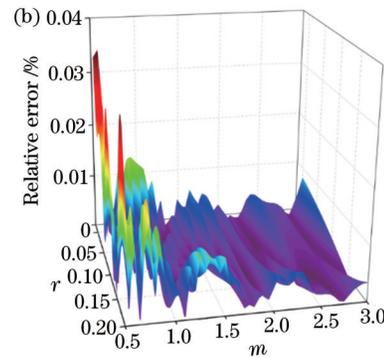


图 2 谐波无量纲峰宽的计算。(a) 在 $0 \leq r \leq 0.2, 0.5 \leq m \leq 3$ 范围内无量纲峰宽的仿真数据; (b) 无量纲峰宽近似公式的相对误差

Fig. 2 Calculation of dimensionless harmonic width. (a) Simulation data of dimensionless harmonic width with $0 \leq r \leq 0.2$ and $0.5 \leq m \leq 3$; (b) relative error of approximate formula for dimensionless harmonic width

由无量纲参数 Δ 的定义可知, 光谱吸收率二次谐波 H^a 在波数域上的峰宽为

$$\Delta = \Delta'(r, m) \lambda/2. \quad (11)$$

2.4 吸收线型参数及气体参数的计算方法

当温度 T 已知时, Gauss 展宽的计算公式^[20] 为

$$\lambda_G = 7.1623 \times 10^{-7} v_0 (T/M)^{1/2}, \quad (12)$$

式中: M 为相对分子质量。根据实验测量的峰宽 Δ , 通过迭代计算可以得到权重系数 c_L 、权重系数 c_G 、线型参数 r 、Lorenz 展宽 λ_L 、谱线展宽 λ 及调制系数 m 等。根据峰高公式(9)可得到积分吸收面积 A :

$$A = H_{\nu_0}^a \lambda \left[4 \frac{c_L}{\pi} \left(\frac{2}{m^2} - \frac{2 + m^2}{m^2 \sqrt{1 + m^2}} \right) + 4c_G \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp(-m^2 \ln 2/2) I_1(m^2 \ln 2/2) \right]. \quad (13)$$

气体的摩尔分数 x 的计算公式为

$$x = A / [PS(T)L], \quad (14)$$

式中: P 为气体总压; $S(T)$ 为温度 T 下的谱线强度, 可按文献[21]的方法计算得到; L 为吸收光程。吸收线型参数及气体摩尔分数的计算流程如图 3 所示。值得注意的是, 光谱吸收率 $\alpha[v(t)]$ 由测量的透射光和入射光光强信号的对数变换得到, 其二次谐波信号不受光强变化的影响^[22-25], 因此所提方法可实现免标定 WMS 测量。

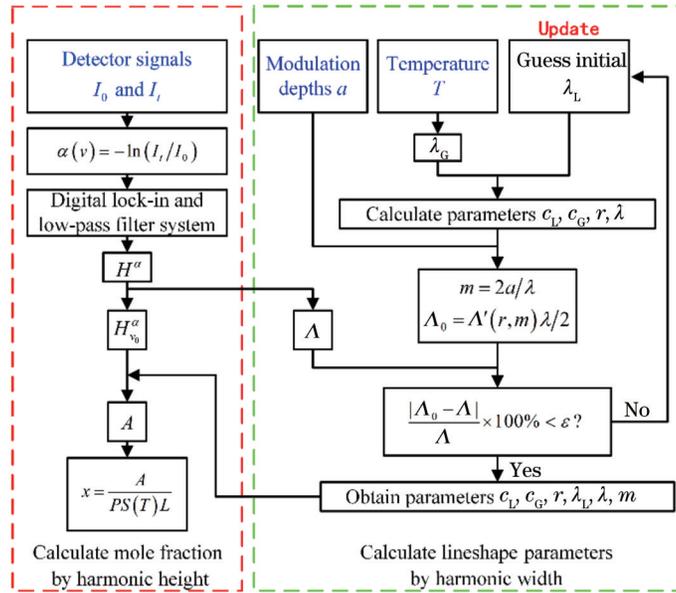


图 3 利用所提方法计算吸收线型参数及气体摩尔分数的流程图

Fig. 3 Flow chart for calculating absorption lineshape parameters and gas mole fraction using the proposed algorithm

3 实验验证

3.1 吸收谱线选择

由 HITRAN 2020 数据库^[26]收录的数据可知, CH_4 在 1653.73 nm (6046.95 cm^{-1}) 波长附近有 3 条近邻的谱线 (参数见表 2, 其中 S_0 为线强, E'' 为低状态能量, ξ_{self}

为自展宽系数, ξ_{air} 为空气展宽系数, n_{air} 为温度指数, $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$)。 CH_4 吸收峰的数值仿真结果如图 4 所示, 其中 x 为 CH_4 的体积分数。在大气压下由于压力展宽的作用, 吸收谱线重合形成一个吸收峰, 用 Voigt 线型函数可以进行很好的拟合。因此, 可以将该处的吸收谱线群当作孤立吸收谱线处理。

表 2 HITRAN 2020 数据库中 CH_4 在 6046.95 cm^{-1} 处的吸收谱线参数^[26]

Table 2 Parameters of CH_4 absorption lines around 6046.95 cm^{-1} in HITRAN 2020 database^[26]

Wavenumber / cm^{-1}	$S_0 / (\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1})$	E'' / cm^{-1}	$\xi_{\text{self}} / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	$\xi_{\text{air}} / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	n_{air}
6046.942520	0.01953496	62.8758	0.0790	0.0651	0.73
6046.951620	0.02300696	62.8768	0.0790	0.0774	0.73
6046.963576	0.03608400	62.8782	0.0790	0.0578	0.73

3.2 实验装置搭建

利用波长调制吸收光谱技术测量 CH_4 摩尔分数的实验装置如图 5 所示。激光光源采用 1653.7 nm 分布反馈半导体激光器 (NLK1U5EAAA; NTT)。通过控制器 (LDC501; SRS) 对激光器的出光波长进行调制。激光经光纤分束器分为两路光信号: 一路经准直, 通过带有楔形窗片的石英气体吸收池 (光程为 20 cm) 后被探测器 1 (PDA10CSEC, Thorlabs) 探测, 探测信号利用数据采集卡记录 (PXIe-5170R, NI); 另一路通过固体标准具 (自由光谱范围 $\kappa_{\text{FSR}} = 0.01 \text{ cm}^{-1}$) 后由探测器 2 (PDA10CSEC, Thorlabs) 探测, 用于监测激光波长

随时间的变化, 以确定调制深度。函数发生器 (DG1062Z, RIGOL) 用来产生调制电流信号, 以对激光器的波长进行调制, 调制电流由 100 Hz 正弦波和 20 kHz 正弦波叠加产生。气体吸收池内温度和压力分别由温度传感器 (PT100) 和压力表 (MKS, type660) 实时测量得到。

3.3 摩尔分数测量结果分析

在测量之前, 用高纯氮 (99.999%) 对气体吸收池进行吹扫, 测量无吸收时的背景光强。然后调节质量流量计, 在总流量为 1 L/min 的条件下, 配置 CH_4 的摩尔分数分别为 2.10×10^{-2} 、 1.57×10^{-2} 、 1.05×10^{-2} 、

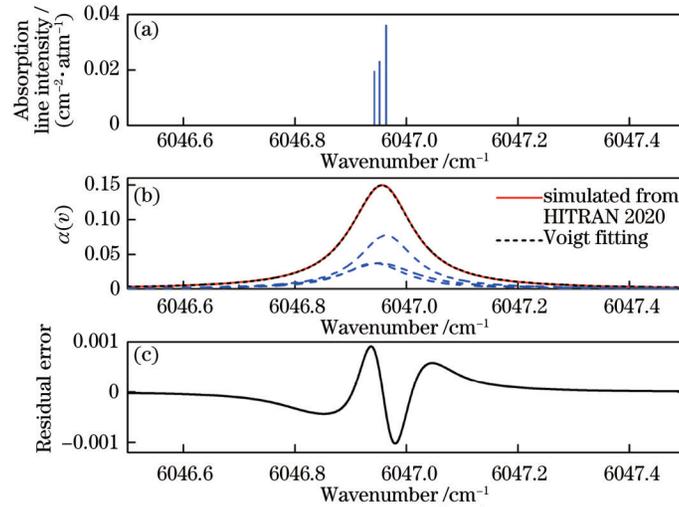


图 4 CH_4 吸收光谱仿真结果。(a) CH_4 在 6046.95 cm^{-1} 附近的吸收谱线；(b) CH_4 吸收谱线的 HITRAN 2020 数据库仿真结果 (仿真条件: $x=2\%$, $P=1 \text{ atm}$, $L=20 \text{ cm}$, $T=296 \text{ K}$) 及 Voigt 线型函数拟合结果；(c) 拟合残差

Fig. 4 Simulated results of CH_4 absorption spectrum. (a) CH_4 absorption line near 6046.95 cm^{-1} ; (b) simulated results of CH_4 absorption spectrum ($x=2\%$, $P=1 \text{ atm}$, $L=20 \text{ cm}$, and $T=296 \text{ K}$) using the data from HITRAN 2020 database and Voigt fitting results; (c) residual error for the fitting

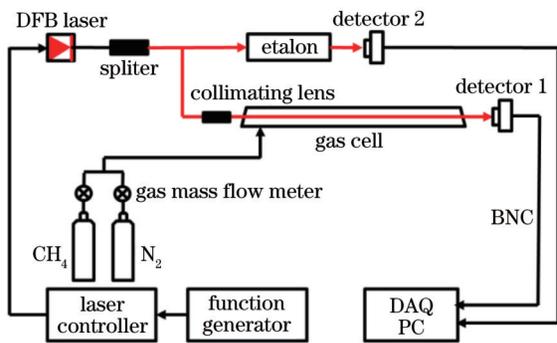


图 5 CH_4 摩尔分数测量系统实验装置

Fig. 5 Experimental setup of CH_4 mole fraction measurement system

5.28×10^{-3} 、 2.08×10^{-3} 、 1.10×10^{-3} 、 5.01×10^{-4} 、 2.54×10^{-4} 的 CH_4/N_2 混合气体。充分混合后对透射光强进行测量,采用本文方法和 WMS-2f/1f 波形拟合法对背景光强及透射光强进行光谱分析,即可得到 CH_4 的摩尔分数信息。4 个典型摩尔分数下的 WMS-2f/1f 波形拟合结果以及 H^r 谐波波形如图 6 所示,当 CH_4 摩尔分数较高时 ($>1.10 \times 10^{-3}$), WMS-2f/1f 波形完整且拟合残差较小, H^r 谐波的峰值特征也很明显。随着 CH_4 摩尔分数减小,测量信噪比降低, WMS-2f/1f 波形发生明显畸变,此时 WMS-2f/1f 波形拟合法已经不适合用来计算 CH_4 摩尔分数。与 WMS-2f/1f 波形拟合法不同,本文方法不需要完整的波形信息,只需要提取 H^r 谐波的中心峰高及谐波旁峰宽度等特征信息即可。由于谐波峰值处的信噪比更高,理论上本文方法比 WMS-2f/1f 波形拟合法具有更高的信噪比。如图 6(d) 所示,当 CH_4 摩尔分数为 2.54×10^{-4} 时, WMS-2f/1f 波形拟合残差显著变大,但 H^r 谐波仍然具有较明显的峰高-峰宽特征。

采用 WMS-2f/1f 方法^[10]、Wang 方法^[16] 以及本文提出的 H^r 谐波方法分别对探测到的相同原始光强信号进行处理。不同 CH_4 摩尔分数下,3 种方法的测量测结果见表 3 和图 7,其中 RC 表示测量结果,RE 表示相对误差。当 CH_4 摩尔分数大于 2.08×10^{-3} 时, WMS-2f/1f 方法和 H^r 谐波方法的测量相对偏差均小于 2%。当摩尔分数进一步降低时 ($<1.10 \times 10^{-3}$),随着测量信噪比的降低,谐波波形发生严重畸变,基于谐波全波形拟合的 WMS-2f/1f 方法测量误差显著增大; Wang 方法由于只需要利用谐波中信噪比最高的中心峰高信息,即使在低摩尔分数下相对偏差也小于 5.83%; H^r 谐波方法在高摩尔分数时表现较好,低摩尔分数时准确度则介于其他两种方法之间。

为评估/比较不同 WMS 方法的测量精度,对近期工作^[7]中的 CH_4 吸收光谱数据进行 Allan 方差分析。该组数据是针对恒温箱中体积分数为 1.10% 的 CH_4 标准气体长时间 (25 min) 连续测量得到的,避免了温度变化和配气系统不稳定导致的测量偏差。不同 WMS 方法的 Allan 方差曲线 (体积分) 如图 8 所示。在积分时间不大于 100 s 的前提下, WMS-2f/1f 方法的测量精度最高, Wang 方法和 H^r 方法的计算精度较接近。当积分时间为 1 s 时, WMS-2f/1f 方法、Wang 方法和 H^r 方法的探测下限分别为 29.65×10^{-6} 、 76.67×10^{-6} 、 104.86×10^{-6} ; 当积分时间为 10 s 时, 3 种方法的探测下限分别为 12.46×10^{-6} 、 25.20×10^{-6} 、 36.74×10^{-6} 。

3.4 不同方法的比较

表 4 所示为上述 3 种免标定 WMS 方法的特点。基于全波形拟合的 WMS-2f/1f 方法的测量精度最高,然而计算量较大,该方法在需要多光路实时计算的吸收光谱层析成像测量环境下的应用遇到困难; H^r 方法

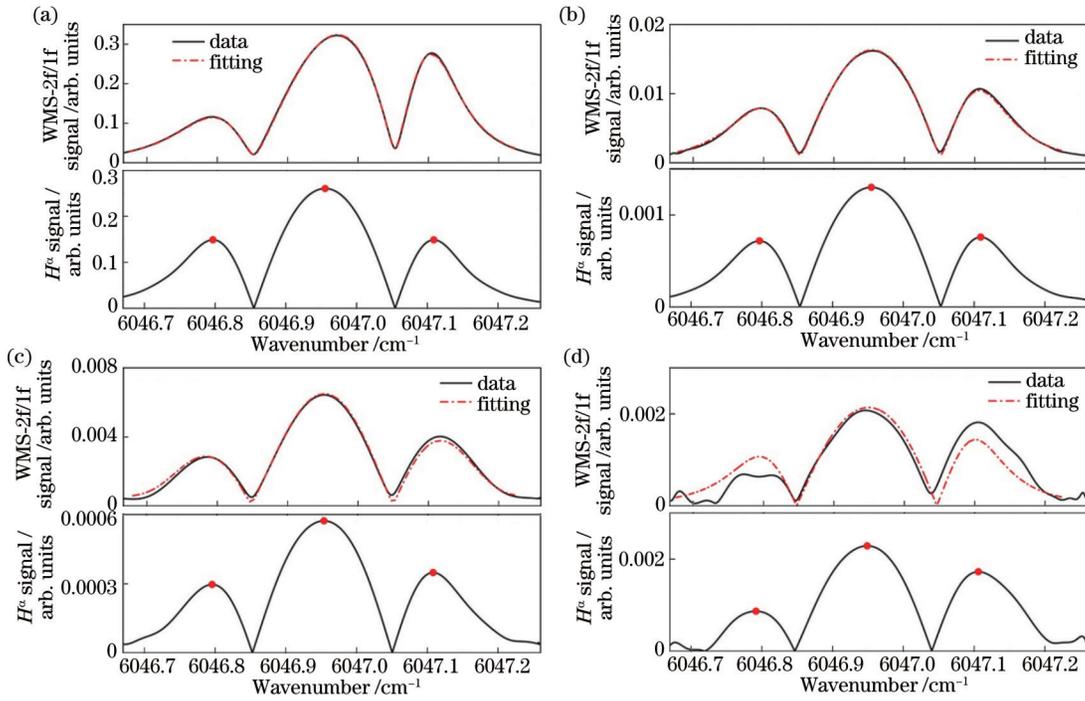


图 6 不同 CH₄ 摩尔分数下的 WMS-2f/1f 波形和 H^α 波形。(a) 2.10 × 10⁻²; (b) 1.10 × 10⁻³; (c) 5.01 × 10⁻⁴; (d) 2.54 × 10⁻⁴
 Fig. 6 WMS-2f/1f and H^α signals at different CH₄ mole fractions. (a) 2.10 × 10⁻²; (b) 1.10 × 10⁻³; (c) 5.01 × 10⁻⁴; (d) 2.54 × 10⁻⁴

表 3 不同方法下的 CH₄ 摩尔分数测量结果

Table 3 Measurement results of CH₄ mole fraction using different methods

Setting value		2.10 × 10 ⁻²	1.57 × 10 ⁻²	1.05 × 10 ⁻²	5.28 × 10 ⁻³	2.08 × 10 ⁻³	1.10 × 10 ⁻³	5.01 × 10 ⁻⁴	2.54 × 10 ⁻⁴
WMS-2f/1f method	RC	2.116 × 10 ⁻²	1.575 × 10 ⁻²	1.035 × 10 ⁻²	5.337 × 10 ⁻³	2.084 × 10 ⁻³	1.047 × 10 ⁻³	4.219 × 10 ⁻⁴	1.276 × 10 ⁻⁴
	RE / %	0.74	0.09	-1.31	1.09	0.21	-3.93	-15.80	-49.68
H ^α (proposed method)	RC	2.121 × 10 ⁻²	1.593 × 10 ⁻²	1.037 × 10 ⁻²	5.349 × 10 ⁻³	2.079 × 10 ⁻³	1.050 × 10 ⁻³	4.617 × 10 ⁻⁴	1.855 × 10 ⁻⁴
	RE / %	1.01	1.23	-1.19	1.30	-0.06	-3.63	-7.86	-26.83
Wang method	RC	2.134 × 10 ⁻²	1.603 × 10 ⁻²	1.046 × 10 ⁻²	5.424 × 10 ⁻³	2.091 × 10 ⁻³	1.118 × 10 ⁻³	5.182 × 10 ⁻⁴	2.684 × 10 ⁻⁴
	RE / %	1.62	1.84	-0.32	2.72	0.55	2.56	3.42	5.83

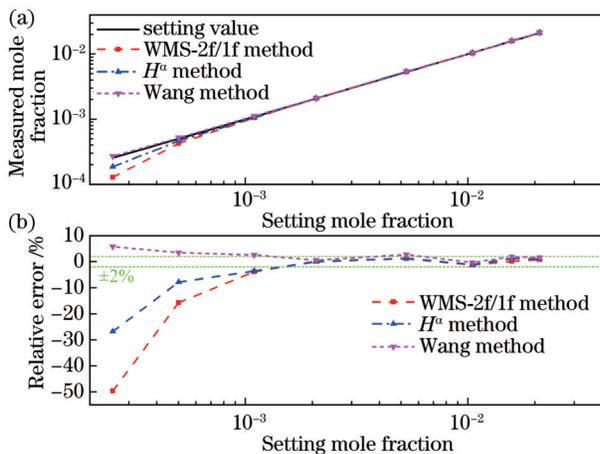


图 7 CH₄ 摩尔分数测量结果比较。(a) 测量值; (b) 相对误差
 Fig. 7 Comparison of measurement results of CH₄ mole fraction. (a) Measured value; (b) relative error

与 Wang 方法只需要针对谐波峰高-峰宽参数进行代数迭代计算, 显著降低了计算量, 而 H^α 方法只需要完成

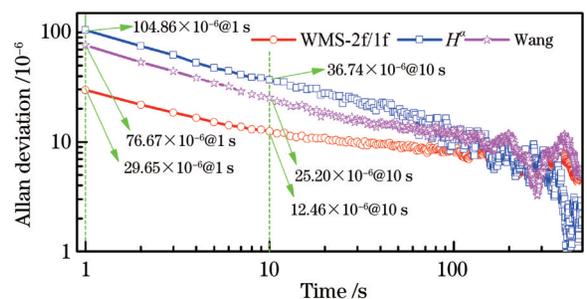


图 8 不同 WMS 方法的 Allan 方差分析
 Fig. 8 Allan deviation using different WMS methods

表 4 不同免标定 WMS 方法的对比

Table 4 Comparison of different calibration-free WMS methods

Method	Computational consumption	Harmonics required	Accuracy
WMS-2f/1f	High	1 st , 2 nd	High
H ^α (proposed)	Low	2 nd	Middle
WANG	Middle	2 nd , 4 th , 6 th	Middle

1次谐波解调运算,计算量最低;在强吸收的测量环境下,3种方法的准确度接近。以航空发动机瞬态高温燃气为代表的测量环境,吸收光谱强度大且对测量的时间分辨率要求较高,是所提 H° 方法的一个潜在应用对象。

4 结 论

提出一种基于二次谐波峰高-峰宽特征的气体参数测量方法,并给出适用于任意调制系数的考虑Voigt线型的光谱吸收率二次谐波峰高-峰宽表达式。与WMS-2f/1f波形拟合方法相比,所提方法无需进行复杂的最小二乘迭代拟合计算且只需要进行一次滤波处理,降低了对硬件系统的要求;不需要利用数据库中自加宽系数、其他组分的碰撞加宽系数、温度依赖指数等先验光谱参数,减小了对光谱数据库的依赖,适用范围更广。在实验室搭建WMS测量系统进行室温下 CH_4 摩尔分数的测量实验,验证了所提方法应用于气体参数测量的可靠性和精确性。所提方法的MATLAB代码见附录,更完整的代码及部分实验数据已在MATLAB Central网站开源: www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/107979。

附录: MATLAB代码

```
function main()
%Yihong Wang: wyh@seu.edu.cn
v0=6046.955; % [cm-1]
M=16;
P=0.997; % [atm]
L=20; % [cm]
T0=20.3+273; % [K]
VD=7.1623e-7*v0*sqrt(T0/M);
fs=2e6; % [Hz]
fscan=100; % [Hz]
fm_v1=20e3; % [Hz]
fc_v1=5e3; % [Hz]
datapoints=fs/fscan;
load('I0.mat'); % Example data
load('It.mat'); % Example data
Alph=-log(It./I0);
R2f=Filter_R2f (Alph, fs, fm_v1, fc_v1,
datapoints);
range1=1500:4434;
[n1]=find(R2f==max(R2f(range1)));
range2=4434:6565;
[n2]=find(R2f==max(R2f(range2)));
range3=6565:10000;
[n3]=find(R2f==max(R2f(range3)));
load WaveScan.mat % Laser scanning wavelength
from experimental measurements
am= 0.150126351475082; % [cm-1]
Modulation depth from experimental measurements
```

```
Sam=1; datapoints/2; vv_sam1=linspace
(WaveScan(range1(1)), WaveScan(range1(end)),
1e6);
R2f_range1_interp=interp1(WaveScan(range1),
R2f(range1), vv_sam1, 'spline');
n1_interp=find(max(R2f_range1_interp) ==
R2f_range1_interp); v1_interp=vv_sam1(n1_interp);
vv_sam2=linspace(WaveScan(range2(1)),
WaveScan(range2(end)), 1e6);
R2f_range2_interp=interp1(WaveScan(range2),
R2f(range2), vv_sam2, 'spline');
vv_sam3=linspace(WaveScan(range3(1)),
WaveScan(range3(end)), 1e6);
R2f_range3_interp=interp1(WaveScan(range3),
R2f(range3), vv_sam3, 'spline');
n3_interp=find(max(R2f_range3_interp) ==
R2f_range3_interp);
v3_interp=vv_sam3(n3_interp); Peak_R2f=max
(R2f_range2_interp); Wide_R2f=abs(v3_interp-
v1_interp);
[VC_Iteration, VV, m, cl, cg]=Find_Vc_Iteration
(VD, am, Wide_R2f);
A=A_Peak(Peak_R2f, cl, cg, m, VV);
X_Experiment=X1(A, T0, P, L); % Volume
fraction
end
function A=A_Peak(Peak_R2f, cl, cg, m, VV)
A=abs(VV*Peak_R2f/2/(cl/pi*(4/m^2-2*
(2+m^2)*(1+m^2)^0.5/m^2/(1+m^2))+cg*(log
(2)/pi)^0.5*(-log(2)/2*hypergeom(3/2, 3, -log
(2)*m^2))))*2;
end
function [VC_Iteration, VV, m, cl, cg] =
Find_Vc_Iteration(VD, am, Wide_R2f)
VC_set=linspace(0.1, 0.2, 1e4);
error_iteration=[];
for i=1:length(VC_set)
VC=VC_set(i); d=(VC-VD)/(VC+VD);
cl=0.6818817+0.6129331.*d-0.1838439.*d^
2-0.1156844.*d^3;
cg=0.3246017-0.6182531.*d+0.1768139.*d^
2+0.1210944.*d^3;
VV=0.5346.*VC+sqrt(0.2166.*VC.^2+VD.^2);
m=2*am/VV; lambda=cg/cl;
Wide_R2f_iteration=wide_normalized(lambda,
m)*VV/2;
error_i=abs((Wide_R2f_iteration-Wide_R2f)/
Wide_R2f);
error_iteration=[error_iteration; error_i];
end
loc=find(min(error_iteration) == error_
```

```

iteration);
    VC_Iteration=VC_set(loc); VC=VC_Iteration;
d=(VC-VD)/(VC+VD);
    cl=0.6818817+0.6129331.*d-0.1838439.*d^
2-0.1156844.*d^3;
    cg=0.3246017-0.6182531.*d+0.1768139.*d^
2+0.1210944.*d^3;
    VV=0.5346.*VC+sqrt(0.2166.*VC.^2+VD.^2);
m=2*am/VV;
end
function wide=wide_normalized(x,y)
    p1=1.9661941793798;      p2 =
0.390933339589763;p3=3.09399675813425;
    p4=0.388999537920124;      p5=
0.806546476463152;p6=-0.289132222143983;
    p7=-1.77551320269232;      p8=
0.0176710962825078;p9=1.04151061418904;
    wide=(p1+p3*x+p5*y+p7*x^2+p9*y^2+
p11*x*y)/(1+p2*x+p4*y+p6*x^2+p8*y^2+
p10*x*y);
end
function Rnf=Filter_R2f(I0,fs,fm,fc,
datapoints)
    I0= repmat(I0,3,1); n_bg=length(I0);
    t=(1:n_bg)'/fs; N=7999; x=1:N; wc=2*fc/
fs;
    filter=sin(wc*pi*(x-(N+1)/2))./(pi*(x-
(N+1)/2)); filter((N+1)/2)=wc;
    wbl=0.42-0.5*cos(2*pi*x/N)+0.08*cos
(4*pi*x/N); filter=(filter.*wbl)';
    Rx=conv2(I0.*cos(2*pi*2*fm*t),filter,
'same');
    Ry=conv2(I0.*sin(2*pi*2*fm*t),filter,
'same');
    Rnf=sqrt(Rx(datapoints+1:2*datapoints).^2+
Ry(datapoints+1:2*datapoints).^2);
end
function X_Experiment=X1(A, Temperature,
P,L)
    v1=6046.942520; S1=2.48E+19*7.877E-22;
E1=62.87580;% from Hitran2020
    v2=6046.951620; S2=2.48E+19*9.277E-22;
E2=62.87680;
    v3=6046.963576; S3=2.48E+19*1.455E-21;
E3=62.87820;
    T0=296; c=2.99792485E+10; k=1.38062E-
23; h=6.6262E-34;
    [Q_sum,Q0_sum]=Q_SUM(Temperature);
    ST1=S1.*Q0_sum./Q_sum.*(T0./
Temperature).*exp(-h.*c.*E1./k.*(1/
Temperature-1/T0)).*(1-exp(-h.*c.*v1./k./

```

```

Temperature))./((1-exp(-h.*c.*v1./k./T0)));
    ST2=S2.*Q0_sum./Q_sum.*(T0./
Temperature).*exp(-h.*c.*E2./k.*(1/
Temperature-1/T0)).*(1-exp(-h.*c.*v2./k./
Temperature))./((1-exp(-h.*c.*v2./k./T0)));
    ST3=S3.*Q0_sum./Q_sum.*(T0./
Temperature).*exp(-h.*c.*E3./k.*(1/
Temperature-1/T0)).*(1-exp(-h.*c.*v3./k./
Temperature))./((1-exp(-h.*c.*v3./k./T0)));
    S_T_Experiment=ST1+ST2+ST3;
    X_Experiment=A/P/L/S_T_Experiment;
end
function [Q_sum,Q0_sum]=Q_SUM(T)% ^
12CH_4
    if T>=70&&T<=500
        a=-0.26479E2;b=0.11557E1;c=0.26831E-
2;d=0.15117E-5;
    elseif T>=500&&T<=1500
        a=-1;b=0;c=0;d=0;
    elseif T>=1500&&T<=3005
        a=-1;b=0;c=0;d=0;
    end
    Q_sum=a+b.*T+c.*T.^2+d.*T.^3;
    a=-0.26479E2;b=0.11557E1;c=0.26831E-
2;d=0.15117E-5;
    Q0_sum=a+b.*296+c.*296.^2+d.*296.^3;
end

```

参 考 文 献

[1] 杜振辉, 韩瑞炎, 王晓雨, 等. 采用带间级联激光器的痕量气体检测技术进展[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911006.
 Du Z H, Han R Y, Wang X Y, et al. Interband cascade lasers based trace gas sensing: a review[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911006.

[2] 连久翔, 周宾, 王一红, 等. 基于高频参考光的频分复用技术实现强干扰下的气体浓度测量[J]. 光学学报, 2020, 40(16): 1630001.
 Lian J X, Zhou B, Wang Y H, et al. Measurement of gas concentration under strong interference by frequency multiplexing based on high-frequency reference signal[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(16): 1630001.

[3] 王兴平, 彭冬, 李佳胜, 等. 基于波长调制吸收光谱的燃烧流场二维重建[J]. 中国激光, 2021, 48(7): 0711002.
 Wang X P, Peng D, Li J S, et al. Two-dimensional reconstruction of combustion flow field using wavelength-modulated absorption spectra[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(7): 0711002.

[4] 梁宇, 刘铁根, 刘琨, 等. 基于变分模态分解算法的气体检测优化方法[J]. 中国激光, 2021, 48(7): 0706003.
 Liang Y, Liu T G, Liu K, et al. Optimized gas detection method based on variational mode-decomposition algorithm[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(7): 0706003.

- [5] 马凤翔, 田宇, 陈珂, 等. 基于微型光声传感器的油中溶解气体检测技术[J]. 光学学报, 2020, 40(7): 0730003. Ma F X, Tian Y, Chen K, et al. Technique for detection of dissolved gas in oil based on miniature photoacoustic sensor[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(7): 0730003.
- [6] Wang Z H, Fu P F, Chao X. Laser absorption sensing systems: challenges, modeling, and design optimization [J]. Applied Sciences, 2019, 9(13): 2723.
- [7] Wang Y H, Zhou B, Liu C. Sensitivity and accuracy enhanced wavelength modulation spectroscopy based on PSD analysis[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2021, 33(24): 1487-1490.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Sun K, Chao X, Sur R, et al. Wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy for high-pressure gas sensing[J]. Applied Physics B, 2013, 110(4): 497-508.
- [11] 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.
- [12] Goldenstein C S, Spearrin R M, Hanson R K. Fiber-coupled diode-laser sensors for calibration-free stand-off measurements of gas temperature, pressure, and composition[J]. Applied Optics, 2016, 55(3): 479-484.
- [13] Liu C, Xu L J. Laser absorption spectroscopy for combustion diagnosis in reactive flows: a review[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2019, 54(1): 1-44.
- [14] 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.
- [15] Chen W, Wu Y, Luo Y. Broadening-independent demodulation for wavelength modulation spectroscopy based on even-order harmonics[J]. Spectroscopy Letters, 2018, 51(1): 61-66.
- [16] Wang Y H, Zhou B, Liu C. Calibration-free wavelength modulation spectroscopy based on even-order harmonics [J]. Optics Express, 2021, 29(17): 26618-26633.
- [17] Liu Y Y, Lin J L, Huang G M, et al. Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2001, 18(5): 666-672.
- [18] Arndt R. Analytical line shapes for lorentzian signals broadened by modulation[J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36(8): 2522-2524.
- [19] Kluczynski P, Lindberg Å M, Axner O. Wavelength modulation diode laser absorption signals from Doppler broadened absorption profiles[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2004, 83(3/4): 345-360.
- [20] Hanson R K, Spearrin R M, Goldenstein C S. Spectroscopy and optical diagnostics for gases[M]. Cham: Springer, 2016.
- [21] Gamache R R, Kennedy S, Hawkins R, et al. Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere[J]. Journal of Molecular Structure, 2000, 517/518: 407-425.
- [22] Wang Y T, Cai H W, Geng J X, et al. Logarithmic conversion of absorption detection in wavelength modulation spectroscopy with a current-modulated diode laser[J]. Applied Optics, 2009, 48(21): 4068-4076.
- [23] Cong M L, Sun D D. Detection of harmonics and recovery of the absorption line profile using logarithmic-transformed wavelength modulation spectroscopy[J]. Optical Engineering, 2016, 55(7): 076119.
- [24] 丛梦龙, 孙丹丹, 王一丁. 对数变换-波长调制光谱在气体检测中的应用[J]. 红外与激光工程, 2017, 46(2): 0223001. Cong M L, Sun D D, Wang Y D. Application of logarithmic transformed-wavelength modulation spectroscopy in gas detection[J]. Infrared and Laser Engineering, 2017, 46(2): 0223001.
- [25] Li S M, Sun L Q. Natural logarithm wavelength modulation spectroscopy[J]. Chinese Optics Letters, 2021, 19(3): 031201.
- [26] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2022, 277: 107949.