

doi:10.3788/gzxb20174602.0230002

# 基于 TDLAS 技术的天然气中痕量硫化氢 分析的 PLS 算法应用

杨雅涵, 李国林, 李小鹏, 潘帅好

(中国石油大学(华东) 信息与控制工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:** 基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的光谱分析仪测量天然气中硫化氢浓度的过程中, 各种轻烃和二氧化碳等背景成分对光谱产生干扰, 导致多个吸收峰叠加, 对提取吸收光谱真实特征造成影响. 应用偏最小二乘法消除背景成分的干扰, 设计了检测天然气中硫化氢气体的可调谐二极管激光吸收光谱实验系统, 采用偏最小二乘法和最小二乘法模型, 分别检测了天然气中 0~50 ppm 硫化氢成分的直测光谱和差分光谱. 偏最小二乘法算法的测量结果均优于最小二乘法算法, 且偏最小二乘法算法对于直测光谱的测量误差保持在  $\pm 1$  ppm 范围内, 满足分析仪器 2% 的准确度要求. 利用偏最小二乘法算法避免了最小二乘法所必须的大量参考光谱数据的存储, 分析仪可省掉复杂的差分光谱系统, 从而达到降低成本、提高系统鲁棒性和实时性的效果.

**关键词:** 可调谐二极管激光吸收光谱; 背景干扰; 最小二乘法; 偏最小二乘法

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)02-0230002-8

## Partial Least Squares Algorithm Application in TDLAS Based Trace H<sub>2</sub>S Analyses in Natural Gas

YANG Ya-han, LI Guo-lin, LI Xiao-peng, PAN Shuai-hao

(College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum,  
Qingdao, Shandong 266580, China)

**Abstract:** When the Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) analyzer is used to measure the hydrogen sulfide in nature gas, there are strong interferences from light hydrocarbon and CO<sub>2</sub> in the natural gas background. Their spectra structure is imposed on the analyze spectra. The spectral interferences affect the extraction of the H<sub>2</sub>S absorption spectrum. The Partial Least Squares (PLS) algorithm is proposed to deal with the spectral interferences. The Common Least Square (CLS) and the PLS models are adopted in analyzer to evaluate the differential spectrum and direct measurement spectrum of 0~50 ppm H<sub>2</sub>S in natural gas. PLS is superior than CLS in the analysis of both differential spectrum and direct spectrum. Based the analyzer reading, the absolute error of PLS result with direct measurement spectrum is within  $\pm 1$  ppm. With PLS algorithm, the analyzer need not to store the mass data of reference spectra, and the complicated differential system can be eliminated from analyzer, which can save the cost and improve robustness and the time response.

**Key words:** TDLAS; Background interference; Least square method; Partial least square method

**OCIS Codes:** 300.1030; 120.6200; 300.6260

**基金项目:** 华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室开放课题 (No. F1505037A)、中国石油大学(华东)自主创新项目 (Nos. 27R1505012A, 27R1505024A) 和中国石油大学(华东)研究生创新工程资助项目 (No. YCXJ2016076) 资助

**第一作者:** 杨雅涵 (1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为近红外光谱技术、气体在线检测. Email: tomayyh@sina.cn

**导师(通讯作者):** 李国林 (1987-), 男, 讲师, 博士, 主要研究方向为光电检测技术. Email: liguolin@upc.edu.cn

**收稿日期:** 2016-08-09; **录用日期:** 2016-10-26

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

可调谐二极管激光吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)以其高分辨率、快响应度、高灵敏度、低探测限、非接触式等优势,在工业领域的痕量气体在线检测和大气环境下的温室气体通量等领域得到了广泛的应用. 测量光谱中相互干扰的结构是影响分析仪精确性和检测下限的重要因素. 光谱中的干扰主要有两种:一是光学条纹的干扰;二是不同背景成分光谱特征的相互干扰. 如果这种相互干扰是稳定的,可以直接消除它的影响,但在大多数的实际应用环境中,这种相互干扰通常发生在不同的时间尺度中.

研究者进行了诸多研究来提高 TDLAS 分析仪的鲁棒性. 针对光学反射性的干扰,采取了不同的措施,其中包括棱镜气室<sup>[1]</sup>、平行楔入型窗口、不匹配窗口厚度、增加表面粗糙度<sup>[2]</sup>等光学系统的设计. 卡尔曼滤波算法等数学方法可以降低干扰和平方根误差<sup>[3]</sup>; Meng Long Jiang 等<sup>[4]</sup>和 RK Hanson 团队<sup>[5-6]</sup>提出对基波信号进行高阶(2阶、3阶、4阶)的调谐(例如波长调制技术),将其作为系统的输出可以消除光学干扰. 而针对背景成分的光谱干扰问题,波长的选择是 TDLAS 分析仪的设计要考虑的首要因素. 光源波长的扫描范围应覆盖待测气体的最强吸收峰,并且在这个范围背景气体的吸收强度最小. 例如,用  $5.2 \mu\text{m}$  的量子级联激光器对燃烧气体中的一氧化氮进行原位测量<sup>[7]</sup>;用  $2.3 \mu\text{m}$  的波长测量燃烧气流中的一氧化碳含量<sup>[8]</sup>;用  $2.2 \mu\text{m}$  的波长进行气体诊断测量氨气的含量<sup>[9]</sup>;用分布式反馈激光器(Distributed Feedback Laser, DFB)在  $1.626 \mu\text{m}$  处实现乙烯和甲烷的同步检测<sup>[10]</sup>.

虽然改进光学结构能够改善或消除光束在不同反射面间的干扰,但增加了系统的复杂程度且对设备提出较高要求. 波长选择这一方法只能尽量减少背景成分在此波长范围内的吸收干扰但并不能完全消除,而且并不是每个波长都有可供选择的光源. 因而在实际的应用环境中,待测气体和背景气体的某些成分在吸收峰处的重合和叠加是普遍存在的,尤其是当目标分析物有高灵敏度、ppm 级痕量检测要求时,这种影响更加明显,要想进一步提高仪器的测量准确度,必须通过软件算法设计来实现. 传统的气体成分分析法有吸光度曲线面积积分法<sup>[11]</sup>、吸光度曲线 Voigt 线型非线性拟合法<sup>[12]</sup>. 目前运用较广的是最小二乘曲线拟合法(Common Least Square, CLS)<sup>[10,13]</sup>,但其多维数据共线性的局限性导致分析结果仍有很大提升空间,通常需要采用差分吸收光谱技术<sup>[14]</sup>来消除天然气成分吸收光谱对硫化氢测量的干扰. 本文将偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS)引入 TDLAS 分析仪,采用 CLS 和 PLS 模型,将两种算法对差分谱和直测谱的光谱数据处理结果进行比对评估,利用 PLS 的算法优势克服 CLS 算法必须使用差分系统进行谱图测量的缺点.

## 1 实验系统

TDLAS 分析仪测量天然气中  $0\sim 50$  ppm 的硫化氢,准确度为  $\pm 1$  ppm. 其系统框图如图 1.

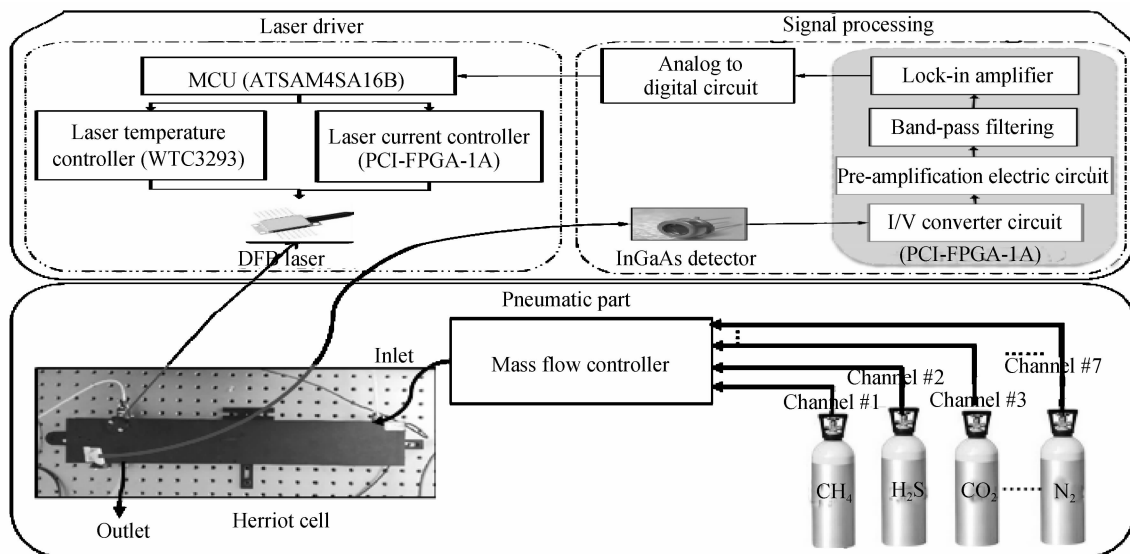


图 1 分析仪结构原理图和测试环境

Fig. 1 Analyzer scheme and testing environment

系统使用 1 590 nm 分布反馈式激光器作为光源,其 25℃ 时的最大光功率为 12 mW,阈值电流为 30 mA. 分析仪采用 Port City Instrument 公司的 PCI-FPGA-1A 模块,通过驱动电流的扫描完成激光波长的调谐,扫描周期为 500 ms. 激光扫描范围约为 1 nm,最大功率为 12 mW. 同时叠加 31.4 kHz 的正弦信号调制,调制幅度为 18 mA. 激光调制及驱动信号如图 2.

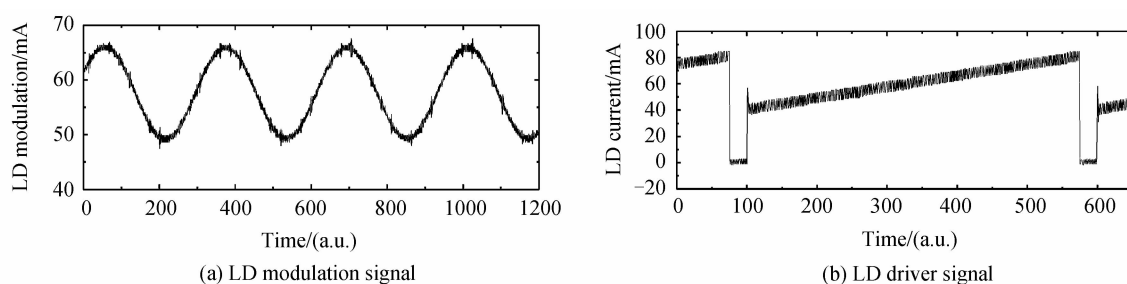


图 2 激光调制及驱动信号  
Fig. 2 LD modulation and drive signal

激光的温度由 WTC3293 模块控制,工作电压为 5~30 VDC,能够提供最高为  $\pm 2$  A 的输出电流,工作温度为  $-40\sim 85$ ℃,短期温度稳定性为 0.005℃,长期温度稳定性为 0.008℃. 温控准确度  $< 0.2\%$ .

激光从光源经过聚焦准直进入气室,在 Herriot 气室的多次反射光程达到 30 m. 采用 InGaAs 的光电二极管(Positive Intrinsic-Negative, PIN)探测器对出射光进行探测,探测器的有效直径为 1 mm,频谱范围为 800~1 700 nm,响应度为 0.90 mA/mW( $\lambda=1\ 550$  nm),响应时间为 10 ns( $RL=50\ \Omega$ ),暗电流为 0.1 nA. 吸收光谱通道先后经过 PCI-FPGA-1A 模块进行 I/V 转化、前置放大、带通滤波以及锁相放大,从而实现解调. 分析仪使用 Atmel 公司的 Cortex-A5 作为微处理器,采集光谱的模拟信号,即可得到气体吸收谱线的 2f 信号和光功率信号.

TDLAS 分析仪的实验测试和性能评估是在模拟仿真气站上进行的,模拟气站的七路质量流量计把硫化氢在甲烷中的标准混合气和其它甲烷,乙烷,二氧化碳,氮气等高纯气混合,从而配制成不同组分的天然气. 采集光谱数据 79 组,控制各成分气占混合气的比重,其中乙烷 0%~10%,二氧化碳 0%~7%,丙烷 0%~5%,异丁烷 0%~3%,甲烷 80%~97%,实验中硫化氢浓度的最高值为 50 ppm. 同时通过包括压力控制器、压力变送器和调节阀在内的控制回路,将采样气体的压力范围控制在 800~1 500 mabr. 分析仪在本实验中温度控制在 50℃. 光谱分析仪使用两类光谱去计算天然气中硫化氢成分:直测谱和差分谱. 直测谱是在采样气室内气体稳定时直接采集而得的光谱. 而差分谱的获取必须首先获得零气(没有硫化氢成分的混合气)的光谱,将其作为基准,然后直测谱与之相减而得. 在采集零气时,关闭标混气通道,其中甲烷成分以第一通道的甲烷来补充平衡. 实验中采集到的无硫化氢的背景光谱和差分后的 8 ppm 硫化氢谱图对比,如图 3.

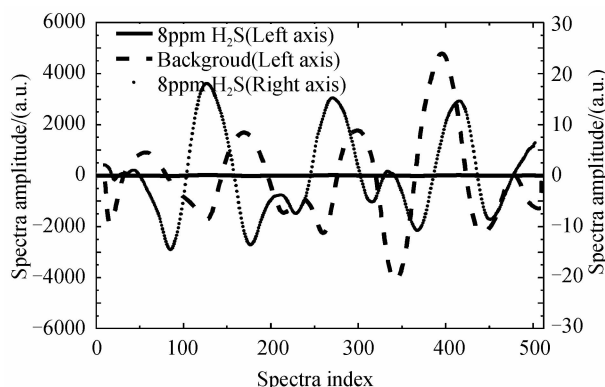


图 3 背景光谱与 H<sub>2</sub>S 光谱对比  
Fig. 3 Background spectra and H<sub>2</sub>S spectra

由图 3 可知当 8ppm 硫化氢(实线)和背景光谱(虚线)在左侧同一坐标尺度时,信号弱到近似为一条直线. 右侧坐标尺度下的曲线(点线)为左侧坐标尺度下 8 ppm 硫化氢光谱的放大显示.

## 2 算法原理

最小二乘法(CLS)是目前商用仪器根据谱图反演浓度普遍采用的算法,但只有当自变量数目不多时,最小二乘法才具有较好的拟合特性.而在近红外光谱数据的统计分析中,高维数是基本特征,且自变量间常会有一些的相关性,从而导致严重的共线性问题,此时普通最小二乘法会出现病态解.偏最小二乘法(PLS)通过在潜变量上的正交投影以及一维潜变量上的回归问题来解决这一问题<sup>[15]</sup>.此外基线结构和背景气体成分的光谱吸收干扰也影响光谱数据的分析.并且当采用 CLS 对光谱数据进行拟合时,对每种光谱成分都需要用到参考曲线,但对于光谱的定量分析而言,不可能建立一个覆盖所有未知样品的校正模型,尤其是对组分复杂的背景成分如天然气、煤化工、石油化工的过程气体等,因此在对未知样本进行测量分析时,CLS 方法存在局限性.

PLS 可以同时实现回归建模、数据结构简化以及两组变量间的相关分析,取得令人满意的定性分析效果<sup>[16]</sup>.并且 PLS 中光谱和含量的分解同时进行,并将浓度信息引入到光谱数据分解过程中,从而使在光谱主成分分析与被分析组分浓度相关,可以消除因为背景成分的吸收而带来的干扰.

实验中采集的光谱,浓度矩阵为  $\mathbf{Y}$ ,光谱矩阵为  $\mathbf{X}$ .采用多次迭代求解的 NIPLS 方法,从自变量与因变量  $\{\mathbf{X}, \mathbf{Y}\}$  中提取主元  $t$  和  $u$ ,用偏最小二乘法对  $\mathbf{X}$  和  $\mathbf{Y}$  分别进行主成分分解,提取  $r$  个主成分,即

$$\begin{aligned}\mathbf{X} &= \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} = \sum_{i=1}^r t_i p_i^T + \mathbf{E} \\ \mathbf{Y} &= \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} = \sum_{i=1}^r u_i q_i^T + \mathbf{F}\end{aligned}\quad (1)$$

式中  $\mathbf{T}$  和  $\mathbf{P}$  分别为测量矩阵  $\mathbf{X}$  的得分矩阵和荷载矩阵,  $\mathbf{U}$  和  $\mathbf{Q}$  分别为浓度矩阵  $\mathbf{Y}$  的得分矩阵和荷载矩阵,  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{F}$  分别为测量矩阵和浓度矩阵的残差矩阵.

经过迭代计算,可得

$$\{\mathbf{X}, \mathbf{Y}\} \xrightarrow{\text{PLS}} \{\mathbf{T}, \mathbf{W}, \mathbf{P}, \mathbf{Q}\} \quad (2)$$

其中  $\mathbf{W}$  为  $\mathbf{X}$  的权重矩阵

$$\mathbf{W} = \mathbf{X}^T \mathbf{U} / (\mathbf{U}^T \mathbf{U}) \quad (3)$$

且  $\mathbf{T} = [t_1, t_2, \dots, t_r]$ ,  $\mathbf{W} = [w_1, w_2, \dots, w_r]$ ,  $\mathbf{P} = [p_1, p_2, \dots, p_r]$ ,  $\mathbf{Q} = [q_1, q_2, \dots, q_r]$

同时得到  $\mathbf{Y}$  关于  $\mathbf{X}$  的回归方程为

$$\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{X} \mathbf{B}_{\text{PLS}} \quad (4)$$

$$\mathbf{B}_{\text{PLS}} = \mathbf{W}^* \mathbf{Q}^T \quad (5)$$

式中  $\mathbf{B}_{\text{PLS}}$  为  $\mathbf{Y}$  对  $\mathbf{X}$  的偏最小二乘回归系数矩阵,  $\mathbf{W}^* = \mathbf{W}(\mathbf{P}^T \mathbf{W})^{-1}$ ,  $\mathbf{P}^T$ ,  $\mathbf{Q}^T$  是  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$  的转置矩阵.

偏最小二乘法在建模过程中,若选用的主成分数过多,会产生过度拟合,将噪声也拟合进去,使模型的测量能力下降.故采用交叉校验(Cross-validation)法<sup>[13]</sup>确定主成分数,以实测值和测量值的预测均方根误差(Root-Mean-Square Error of Prediction, RMSEP)作为评价模型质量的指标,选取 PRESS 值最小所对应的主成分数为最终模型的主成分数.

## 3 实验结果分析与讨论

测量天然气中硫化氢气体浓度时,背景气体还包含有其它成分,如甲烷、乙烷、丙烷、二氧化碳等.直测谱图包含来自它们的强干扰.所以为了提高测量准确度,需要选择差分方法.首先通过气站控制硫化氢的浓度为零,此时测得光谱数据为基准光谱.直测光谱与基准光谱相减即可得到差分光谱,差分光谱消除了背景成分光谱的影响,提高了系统的信噪比.

### 3.1 差分光谱数据分析

由于实验使用的天然气在该波段具有光谱结构的成分有 3 种(甲烷、二氧化碳、乙烷),其它气体如丙烷、异丁烷、氮气等在选择波段没有吸收谱,所以 CLS 差分模型考虑包括硫化氢在内的 4 组参考气体谱线矩阵,回归模型为

$$Y = a_0 + a_1 R_1 + a_2 R_2 + a_3 R_3 + a_4 R_4 \quad (6)$$

式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  为四种参考气体(分别是硫化氢、甲烷、二氧化碳、乙烷)的光谱矩阵,  $a_i$  ( $i=0, 1, 2, 3, 4$ ) 为回归系数。

用 PLS 建模首先需要计算合适的主成分数。通过交叉校验算法计算得到不同的主成分数对应的 PRESS 值见表 1。可知交叉校验的最佳主成分数为 3。主成分数从直测谱的 7 减少到差分谱的 3, 主要是由于光谱结果结构的简化, 从所有轻烃,  $CO_2$ , 硫化氢光谱的叠加复合谱简化到仅有硫化氢的差分谱。

表 1 各主成分对应 PRESS 值

Table 1 PRESS value of each number of principal component

| PC No. | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PRESS  | 81.85 | 15.36 | 13.78 | 18.12 | 21.23 | 18.43 | 19.10 |

利用 CLS 和 PLS 回归模型对差分光谱进行测量, 检测得到的测量值与设定值的对比如图 4。

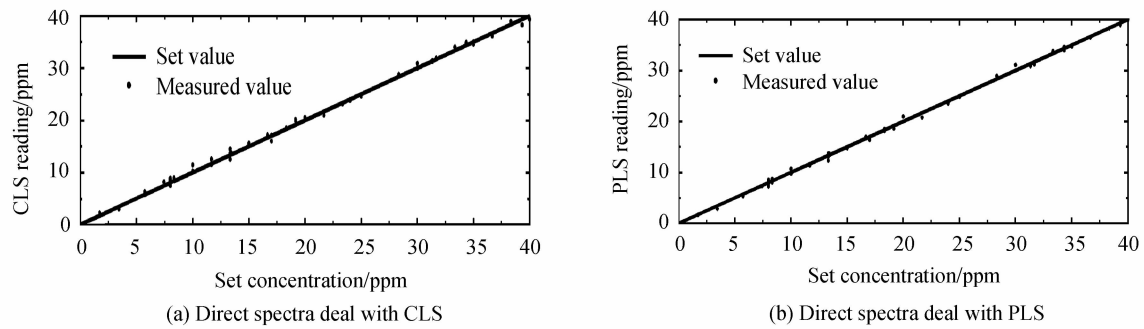


图 4 差分光谱设定值与测量值对比

Fig. 4 Comparison between set value and measured value of differential spectra

从图中可以看出, CLS、PLS 拟合效果均不错, 基本能完成测量目标, 测量准确度满足要求。计算得 CLS 的模型相关系数为 0.997 4, 测量均方根误差 RMSEP 为 0.54 ppm, PLS 的模型相关系数为 0.998 6, 测量均方根误差 RMSEP 为 0.40 ppm。

为了更好地对比两种算法对差分光谱的测量能力, 计算两种算法对差分光谱数据分析的测量误差如图 5。

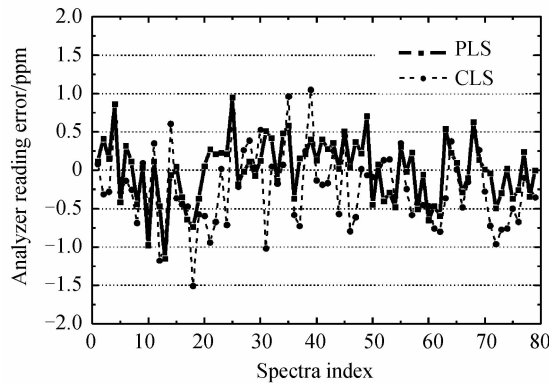


图 5 差分光谱 PLS 与 CLS 测量误差对比

Fig. 5 Measured error of CLS and PLS with difference spectra

由图 5 可知, PLS 算法的测量准确度高于 CLS 且绝对误差均在  $\pm 1.25$  ppm 之间, 满足分析仪的准确度要求, CLS 算法的最大误差为 1.5 ppm, 测量的稳定性不够高。而且从相关系数和 RMSEP 数据上来看, PLS 的相关系数 0.998 6 高于 CLS 的 0.997 4, 测量均方根误差 PLS 为 0.40 ppm (1% 准确度), 也优于 CLS 的 0.54 ppm (2% 准确度), 统计上提高了 30%。这说明当光谱数据经过 PLS 处理, 剔除了大量共线性以及噪声干扰。因此对于差分光谱测量, PLS 在总体性能上优于 CLS 算法, 对于满量程 50 ppm 来讲, 准确度由 2% 提高到了 1%。

### 3.2 直测光谱数据分析

CLS 直测回归模型为

$$Y = a_0 + a_1 R_1 + a_2 R_2 + a_3 R_3 + a_4 R_4 \quad (6)$$

式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  为四种参考气体(分别是硫化氢、甲烷、二氧化碳、乙烷)的光谱矩阵,  $a_i$  ( $i=0, 1, 2, 3, 4$ ) 为回归系数。

交叉校验根据差分光谱计算出的不同主成分数所对应的 PRESS 见表 2。当主成分数为 7 时, PRESS 有极小值, 则该主成分数为最佳, 利用该主成分数进行 PLS 建模。

表 2 各主成分数对应 PRESS 值  
Table 2 PRESS value of each number of principal component

| PC No. | 1        | 2        | 3        | 4        | 5      | 6     | 7     | 8     |
|--------|----------|----------|----------|----------|--------|-------|-------|-------|
| PRESS  | 7 820.80 | 7 558.84 | 8 639.07 | 3 433.85 | 133.04 | 25.77 | 14.68 | 15.00 |

利用 CLS 和 PLS 回归模型对直测光谱进行测量, 检测得到的测量值与设定值的对比如图 6 所示。

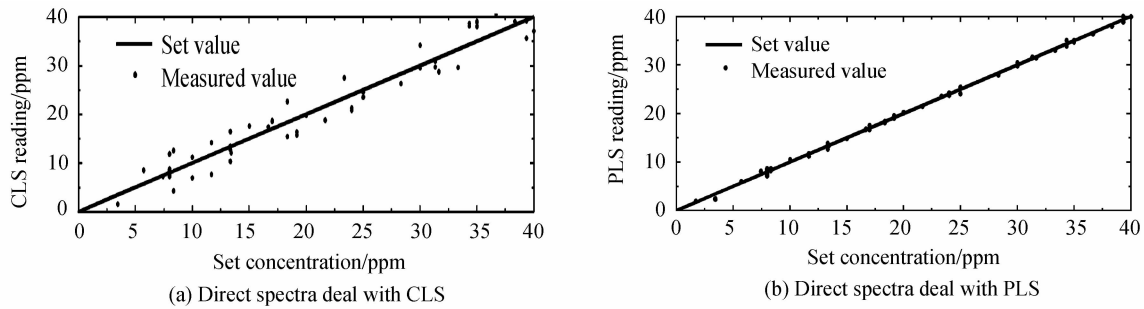


图 6 直测光谱设定值与测量值对比

Fig. 6 Comparison between set value and measured value of direct spectra

分析仪测量结果表明, 该 CLS 模型对直测光谱数据处理得到的测量结果与设定值拟合度较差, 计算得到 CLS 的相关系数为 0.958 0, 测量均方根误差(RMSEP)为 2.20 ppm. PLS 模型处理得到的测量值与设定值线性匹配. 计算得到 PLS 的相关系数为 0.998 8, 测量均方根误差(RMSEP)为 0.37 ppm. 为了更好地对比两种算法对于直测光谱的测量能力, 图 7 将两种算法对直测光谱数据的测量误差进行了对比。

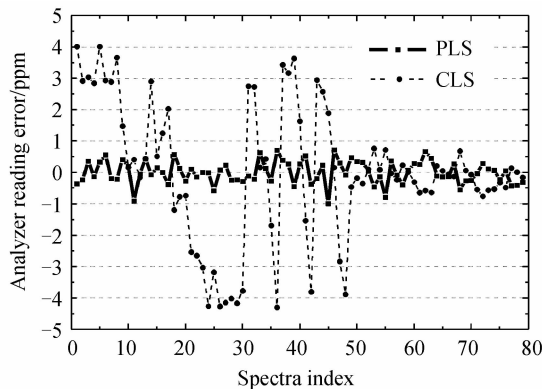


图 7 直测光谱的 CLS 与 PLS 测量误差对比

Fig. 7 Measured error of CLS and PLS with direct spectra

采集的 79 组数据中第 1~49 组数据的气体环境配比是动态变化的, 第 50~79 组数据的气体环境保持在 CLS 的校准模型设定内. 由图可知 PLS 的测量绝对误差均在  $\pm 1$  ppm 范围内, 可以满足分析仪的测量准确度. CLS 对第 50~79 组数据的测量结果误差在  $\pm 1$  ppm 范围内, 但第 1~49 组数据的测量结果误差大于  $\pm 4$  ppm, 无法满足测量要求, 说明 CLS 算法对于直测光谱的抗干扰能力差. PLS 算法对于硫化氢光谱信息在不同环境的提取能力远优于 CLS 算法. 同时从相关系数以及测量误差均方根这类相关指标上来看 PLS (准确度 1%) 均优于 CLS (准确度 5%), 因此说明 PLS 对背景环境变换的容忍度强, 能够在直测系统下进行工作, 从而省去复杂和昂贵的差分系统。

## 4 结论

实验数据分析表明, 在 CLS 能够满足测量需要的差分光谱中, PLS 的测量性能优于 CLS. 在直测光谱

中,CLS 测量失效,但 PLS 仍然能够得到高准确度的测量结果.因此 PLS 算法比 CLS 算法整体优越性强.对于 PLS 算法,由于直测谱和差分谱包含的光谱信息不同,且 PLS 对直测谱、差分谱进行处理时用到的主成分数分别为 7 和 3,因此 PLS 对直测谱进行处理时得到相关系数 0.998 8 大于差分谱 0.998 6;测量均方根误差 0.37 ppm 小于差分谱 0.40 ppm;测量绝对误差范围 $\pm 1$  ppm 也小于差分谱的 $\pm 1.25$  ppm.用 PLS 处理直测谱得到的测量结果最优.

对于 TDLAS 光谱分析仪,用 CLS 进行测量时需要预先存入各气体成分的参考谱线,并且如果参考曲线信息不完备则无法得出准确的测量结果,而 PLS 能在没有参考谱线的情况下进行测量,从实施方法上来说更加简便和快速.并且运用 PLS 算法,可以允许分析仪采用直测谱进行测量,从而省去复杂而又昂贵的差分系统,降低成本,增强分析仪的鲁棒性,同时也增强测量实时性.

### 参考文献

- [1] WU Xi-jun, WANG Yu-tian, LIU Xue-cai, *et al.* Application research of prism gas cell in fiber optic methane sensing system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1261-1267.  
吴希军,王玉田,刘学才,等.棱镜气室在光纤甲烷检测系统中的应用研究[J].光学学报,2010,**30**(5):1261-1267.
- [2] JI Wen-hai. A novel method to reduce spectral interference in gas analyzer based on optical spectroscopy, China Patent, CN104713831A [P]. 2015-2-10.  
季文海.一种用于光谱气体分析仪的消干涉方法,中国专利.[P].2015-2-10.
- [3] LI Hong-lian, WU Jan-wei. Inversion algorithm of tunable diode laser absorption spectroscopy to determine CO<sub>2</sub> concentration based on Kalman filter algorithm [J]. *Laser Journal*, 2013, **34**(1): 41-42.  
李红莲,吴建伟.基于卡尔曼滤波的激光光谱 CO<sub>2</sub> 监测算法研究[J].激光杂志.,2013,**34**(1):41-42.
- [4] ZHENG Long-jiang, HUANG Xin-yan, BI Gen-feng. Study of optical fiber carbon monoxide gas sensor with DFB LD[C]. Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering, 2008, **6625**: 66251Y.
- [5] SUN K, CHAO X, SUR R, *et al.* Wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy for high-pressure gas sensing[J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2012, **110**(4): 497-508.
- [6] GOLDENSTEIN C S, STRAND CL, SCHULTZ IA, *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.
- [7] CHAO Xing, JEFFRIES J B, HANSON R K. In situ absorption sensor for NO in combustion gases with a 5.2  $\mu\text{m}$  quantum-cascade laser[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, **33**(1): 725-733.
- [8] ZHANG Hai-dan, WANG Fei, XING Da-wei, *et al.* In situ measurements of CO in combustion gases based on TDLAS and analysis on relevant influencing factors[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2013, **33**(6): 448-454.  
张海丹,王飞,邢大伟,等.采用激光吸收光谱测量高温条件下 CO 体积分数及其影响因素的研究[J].动力工程学报,2013,**33**(6):448-454.
- [9] STRIYZKE F, DIEMEL O, WAGNER S. TDLAS-based NH<sub>3</sub> mole fraction measurement for exhaust diagnostics during selective catalytic reduction using a fiber-coupled 2.2- $\mu\text{m}$  DFB diode laser [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2015, **119**(1): 143-152.
- [10] PAN Wei-dong, ZHANG Jia-wei, DAI Jing-min, *et al.* Tunable diode laser absorption spectroscopy for simultaneous measurement of ethylene and methane near 1.626 $\mu\text{m}$  [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2013, **32**(6): 487-490.  
潘卫东,张佳薇,戴景民,等.利用可调谐半导体激光吸收光谱法在 1.626 $\mu\text{m}$  处实现乙烯和甲烷的同步检测[J].红外与毫米波学报,2013,**32**(6):487-490.
- [11] YAO Lu, LIU Wen-qing, LIU Jiang-guo, *et al.* Research on open-path detection for atmospheric trace gas co based on TDLAS [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, **42**(2): 305-312.  
姚路,刘文清,刘建国,等.基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J].中国激光,2015,**42**(2): 305-312.
- [12] GAO Yan-wei, ZHANG Yu-jun, CHEN Dong, *et al.* Laser absorption spectroscopy for detection of hydrogen fluoride using tunable diode laser[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(6): 0630003.  
高彦伟,张玉钧,陈东,等.可调谐二极管激光吸收光谱氟化氢检测[J].光子学报,2015,**44**(6):0630003.
- [13] WANG Xiao-mei, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing, *et al.* Study on the arithmetic of trace gas concentration based on tunable diode absorption spectroscopy[J]. *Optical Technology*, 2006, **32**(5): 717-719,722.  
王晓梅,张玉钧,刘文清,等.可调谐二极管吸收光谱痕量气体浓度算法的研究[J].光学技术,2006,**32**(5): 717-719,722.
- [14] ZHOU Xin, LIU Xiang, ALFRED F. Laser based trace moisture and hydrogen sulfide detection in natural gases[C]. International Forum for China On-line Analytical Instrument Application and Development Expo, 2014.

刘翔,周欣, Alfred Feitisch. 基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的天然气中微量水分和硫化氢含量的测量[C]. 中国在线分析仪器应用及发展国际论坛, 2014.

- [15] QIN S J. Recursive PLS algorithms for adaptive data modeling [J]. *Computers and Chemical Engineering*, 1998, **22** (4/5): 503-514.
- [16] ZHANG Lin, ZHANG Li-ming, LI Yan, *et al.* Application and improvement of partial-least-squares in fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(10): 1610-1613.  
张琳, 张黎明, 李燕, 等, 偏最小二乘法在傅里叶变换红外光谱中的应用及进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(10): 1610-1613.
- [17] WU Di, HE Yong , FENG Shui-Juan, *et al.* Application of infrared spectra technique based on LS-support vector machines to the non-destructive measurement of fat content in milk powder[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2008, **27**(3): 180-184.  
吴迪, 何勇, 冯水娟 , 等. 基于 LS-SVM 的红外光谱技术在奶粉脂肪含量无损检测中的应用[J]. 红外与毫米波学报, 2008, **27**(3):180-184.

---

**Foundation item:** The East China Normal University State Key Laboratory of Precision Spectroscopy Open Research Fund Project (No. F1505037A), the China University of Petroleum Independent Innovation Project (Nos. 27R1505012A, 27R1505024A), the China University of Petroleum Postgraduate Innovation Project (No. YCXJ2016076)