

对数变换—波长调制光谱在气体检测中的应用

丛梦龙¹, 孙丹丹¹, 王一丁²

- (1. 内蒙古民族大学 物理与电子学院, 内蒙古 通辽 028000;
2. 吉林大学 集成光电子国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 为了提高痕量气体检测的稳定性并扩大动态范围, 引入对数变换方法和差分检测电路, 对常规波长调制光谱技术进行了改良。在使用锁相放大器提取与气体吸收相关的谐波信号之前, 由自制的接收器完成对数变换和差分检测功能。通过对数变换, 使激光强度调制与气体吸收引起的光功率衰减量实现了分离, 再利用差分检测消除前者。受益于此双管齐下的策略, 理论上可以捕捉吸收光谱的任意阶谐波分量, 并且免受剩余幅度调制和谐波畸变的影响。为了验证理论, 对 NH_3 的 $P(6)$ 吸收谱线的二次谐波进行了采集。在 296 K 的环境温度、 1.01×10^5 Pa 的总压力和 24.5 cm 的有效光程下, 假设信噪比降低为 1 时推导得到的理论检测下限为 0.7 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$)。以上结果表明该方案是痕量气体检测应用的一种理想选择。

关键词: 红外吸收光谱; 波长调制; 谐波检测; 分布反馈式二极管激光器

中图分类号: TN247; O433 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0223001

Application of logarithmic transformed–wavelength modulation spectroscopy in gas detection

Cong Menglong¹, Sun Dandan¹, Wang Yiding²

- (1. College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia University, Tongliao 028000, China;
2. State Key Laboratory on Optoelectrics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: For the purpose of enhancing the stability and enlarging the dynamic range in trace gas sensing, the conventional wavelength modulation spectroscopy technology was improved by the introduction of logarithmic–transformed data processing method and differential detection circuit. Before the extraction of the gas absorption related harmonics using a lock–in amplifier, the logarithmic–transformation and the differential detection were fulfilled by a homemade receiver. Through the logarithmic–transformation, the optical intensity modulation of the laser emitting was separated from the absorption–induced power attenuation, and then the former was balanced during differential detection. Owing to this two–pronged strategy, each harmonic component of the absorption spectrum can be theoretically captured without the interferences of residual amplitude modulation and harmonic distortion. For the validation of theory, the second harmonic of $P(6)$ absorption line for NH_3 was acquired.

收稿日期: 2016–06–08; 修订日期: 2016–07–10

基金项目: 科技部支撑计划(2013BAK06B04)

作者简介: 丛梦龙(1983–), 男, 讲师, 博士, 主要从事红外光谱吸收及激光器应用方面的研究。Email: congml@163.com

The experimental temperature and total pressure were maintained at 296 K and 1.01×10^5 Pa, respectively. Under the effective path length of 24.5 cm, a 0.7 ppm (part per million) detection limit was deduced on the assumption that the amplitude of signal was weakened to be equal with the noise. The above results indicate that this scheme is an ideal option for trace gas detection application.

Key words: infrared absorption spectral; wavelength modulation; harmonic detection; distributed feedback diode laser

0 引言

红外吸收光谱具有灵敏度高、选择性好以及非接触测量等特点,是一种被广泛认可的用于测定气体浓度^[1]、温度^[2]以及流速^[3]的先进技术。以该技术为基础的传感器在空间探索^[4]、化学^[5]、生物学^[6]以及燃烧诊断^[7]等诸多领域得到了应用。可调谐二极管激光器成本低廉、结构紧凑且波长易于控制,因而成为了此类传感器的首选光源^[8-9]。

波长调制光谱技术^[10]通过调制激光器输出波长来产生气体吸收系数的谐波,可以提高检测的灵敏度。对谐波信号进行提取可将检测过程从低频区域搬到高频区域,降低 $1/f$ 噪声,进而提高信噪比。然而,对于注入电流调制型的二极管激光器,波长调制时也伴随着光强度的调制,从而引起剩余幅度调制和谐波波形畸变现象^[11]。与其他的高阶谐波分量相比,二次谐波信号,即 WMS-2f 具有较大的幅值,同时它的剩余幅度调制又远弱于一次谐波,因此成为了波长调制光谱的研究重点。近年来,随着半导体技术的快速发展,已经出现了具有单模特性、线宽窄且波长易于调制的分布反馈式量子级联激光器。将此类激光器与波长调制光谱技术结合,可以进一步提升检测系统的整体性能^[12]。

为了获取气体浓度和温度信息,通常需要利用已知浓度的气体对检测结果进行标定,但激光器发射光强的波动对这种标定的实时性提出了近乎苛刻的要求。就大部分的实际工作环境和部署在现场的传感器而言,这种实时标定是困难的乃至不切实际的。利用一次谐波对二次谐波进行归一化,可以避免这种标定过程。通过归一化,可以抵消存在于一次谐波和二次谐波中的共性干扰量,诸如光强度波动、光电转换效率以及气室透射率

等^[13]。这种免标定的检测方法常被称之为 WMS-2f/1f。美中不足的是,WMS-2f/1f 随气体浓度的变化是非线性的。此外,WMS-2f/1f 的数学模型含有激光器的线性与非线性光强调制系数,以及与这些系数对应的相位,它们的测定过程比较繁琐。

为了消除激光器强度调制现象对检测结果的影响,同时简化谐波信号的数学模型,文中提出了一种复合型的检测思路,在此称之为对数变换—波长调制光谱。首先,在第1节中对实验系统的构成进行了简述。该系统以室温条件下输出波长为 $2.005 \mu\text{m}$ 的分布反馈式二极管激光器为光源。根据 HITRAN 数据库的记载,该波长对应于 NH_3 的 $\nu_3 + \nu_4$ 组合频的 $P(6)$ 吸收谱线,吸收强度为 $7.703 \times 10^{-21} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ 。接下来,在第2节对检测原理进行了详细阐述。在吸收路径长度、锁相放大器参考信号幅值和吸收谱线参数给定的情况下,对数变换—波长调制光谱的二次谐波信号峰值正比于气体浓度。最后,在第3节给出了部分具有代表性的实验结果。对常规的二次谐波检测过程中因光强调制而导致的剩余幅度调制和信号波形畸变现象进行了定性分析,并研究了常规波长调制光谱和对数变换—波长调制光谱的二次谐波信号与气体浓度值的对应关系曲线,指出了对数变换—波长调制光谱独特的优势与潜力。

1 实验系统

文中所使用的基于吸收光谱的气体检测系统结构如图1所示。采用有效光程为 24.5 cm 的不锈钢管作为气室,气室的两端和中间处分别放置一个热电偶,用于对气室温度进行监测。采用 Mitsubishi 公司 FU-68PDF-V510 型半导体激光器作为系统的光源。利用低噪声激光器电流源(Newport 公司, Model 500B 型)和高精度激光器温

度控制器(ILX 公司, Model LDT-5900C 型)对光源的驱动电流和工作温度进行了精密的调整,使其输出波长的均值与 NH₃ 的 P(6)吸收线的峰位置(对应的波数为 4 986.995 500 cm⁻¹)相吻合。为了尽量避免由于激光反射而产生的干涉条纹对实验的干扰,光纤采用角抛光 FC/APC 连接器实现连接。

向激光器电流源的控制电压端输入一个幅值 1 V,频率为 10 Hz 的三角波信号,使激光器的中心发射波长扫描 P(6)吸收谱线。与此同时,利用锁相放大器(LIA)产生 10 kHz 的正弦信号对三角波信号进行调制,进而实现激光器中心发射波长的调制。为了消除气室的光反馈散射效应,激光器发出的光被光纤耦合到光隔离器(OI)中,接下来被可调光纤分束器分为一路检测光束和一路参比光束。检测光束经过气室传播而被气体吸收后,照射在光敏面面积为 1 mm² 的 InGaAs 光电二极管(D1)上。参比光束的光信号用于追踪激光的强度调制现象,未经过气体吸收而直接投射到另一支同样的光电二极管(D2)上。以上两支光电二极管输出的电信号被送入自制的接收机中,执行对数变换和减法运算。差值信号进入锁相放大器中,以调制频率的二倍频作为参考信号进行解调,利用数据采集卡将解调得到的二次谐波信号转换为 12bit 的数字量后,送入 PC 机中通过 Labview 软件进行峰值提取等数字信号处理过程。

购于 Taiyo Nippon Sanso 公司的高纯度 NH₃ 与 N₂(99.9%)被储存在两支钢瓶内,与一组用于控制钢瓶中气体混合比的质量流量控制器(Teledyne Hastings, HFC-302 with THPS-400 controller)相互配

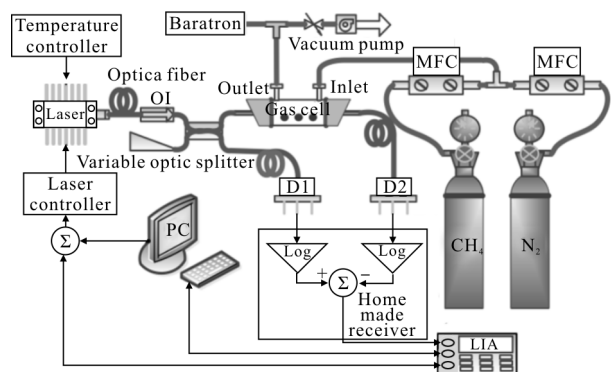


图 1 实验系统框图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

合,以实现浓度 100 ppm 到 40%范围内 NH₃ 样本的制备。使用真空压力(Setra Systems, MODEL720)计对气室内的总压力进行实时监控。所有实验均在室温(296 K)和常压(1.01×10⁵ Pa)条件下进行,在每次实验之前利用氮气清洗气室,并利用涡轮分子泵进行抽真空处理。

2 检测理论

根据比尔-郎伯定律,光经过均匀气体媒质传输时会因吸收而导致强度衰减。透射光强 I_t 和入射光强 I_o 之间满足如下关系:

$$I_t = I_o \times \exp[-S(T)g(v)NL] \quad (1)$$

式中: $S(T)$ 为温度为 T 时的吸收线强; N 为分子数密度; L 是吸收路径长度; $g(v)$ 为以激光器瞬时波长 v 为自变量的线形函数。在室温和大气压力下,可以采用洛伦兹函数 $g_L(v)$ 对 $g(v)$ 进行简化:

$$g_L(v) = \frac{1}{\pi \Delta v_L} \times \frac{1}{\left(\frac{v - v_o}{\Delta v_L} \right)^2 + 1} \quad (2)$$

式中: v_o 和 Δv_L 分别为吸收谱线的中心波长和半宽度。采用低频三角波信号对激光器输出波长的均值 v_a 进行调谐,使其在气体吸收峰附近往复移动。在调谐的同时,利用高频正弦波以频率 f_c , 调制系数 k 对 v_a 进行调制,则激光器瞬时输出波长为:

$$v(t) = v_a + k \Delta v_L \cos(2\pi f_c t) \quad (3)$$

伴随着波长的调制,激光器的输出光强也受到了调制,其瞬时值可以表示为:

$$I_o(t) = I_a [1 + \xi_1 \cos(2\pi f_c t + \alpha) + \xi_2 \cos(4\pi f_c t + \beta)] \quad (4)$$

式中: I_a 为对应于波长 v_a 的光强; ξ_1 与 ξ_2 分别表示线性与非线性光强度调制系数的归一化值,它们的相位记为 α 与 β 。采样通道与参比通道输出的电信号分别为 $i_s(t)$ 与 $i_r(t)$:

$$i_s(t) = K_s I_o(t) \exp[-S(T)g_L(v)NL] \quad (5)$$

$$i_r(t) = K_r I_o(t)$$

式中: K_s 与 K_r 分别代表采样通道和参比通道的增益,该增益包括分束比、光透过率、探测器响应度和电路放大倍数。分别对这两路信号执行对数变换,经过减法运算而得到的信号差值为:

$$i_d(t) = \ln[i_r(t)] - \ln[i_s(t)] = \ln \frac{K_r}{K_s} + S(T)g_L(v)NL \quad (6)$$

激光输出波长的调制使 $g_L(\nu)$ 变为 $2\pi f_c t$ 的周期性偶函数, 并且可以展开为傅里叶级数:

$$g_L[\nu(t)] = g_L[\nu_a + k\Delta\nu_L \cos(2\pi f_c t)] = \sum_{m=0}^{\infty} C_m(\nu_a, k, \Delta\nu_L) \cos(2m\pi f_c t) \quad (7)$$

式中: $C_m(\nu_a, k, \Delta\nu_L)$ 是阶数为 m 的谐波信号的傅里叶系数, 它可以通过以下公式计算:

$$C_0(\nu_a, k, \Delta\nu_L) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} g_L(\nu_a + k\Delta\nu_L \cos\theta) d\theta$$

$$C_m(\nu_a, k, \Delta\nu_L) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} g_L(\nu_a + k\Delta\nu_L \cos\theta) \cos(m\theta) d\theta \quad (8)$$

根据公式(8), 对 NH_3 的 $P(6)$ 吸收谱线傅里叶级数的二次项系数, 即 C_2 进行了 matlab 仿真。仿真过程中设定的 NH_3 浓度为 1%、总压强为 1.01×10^5 Pa、气体环境温度为 296 K。从图 2 给出的结果来看, C_2 的曲线关于吸收谱线的中心波长 ν_0 偶对称。当激光器输出波长的均值 ν_a 与 ν_0 重叠时, C_2 达到峰值 C_{2p} 。在改变 k 取值而保持其他条件不变的情况下, C_{2p} 亦随之变化。由已经发表的研究成果可知, 当 $k=2.2$ 时, C_{2p} 取得最大值^[14]。

锁相放大器内部产生的一对频率为 $2f_c$ 、幅值为 A_m 、相位为 γ 的正交信号, 分别与公式(6)中的差值信号 $i_d(t)$ 相乘后, 得到二次谐波信号的同相分量与正交分量:

$$I_2(t) = \ln(K_r/K_s) A_m \cos(4\pi f_c t + \gamma) + S(T) N L A_m \cos(4\pi f_c t + \gamma)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} C_m(\nu_a, k, \Delta\nu_L) \cos(2m\pi f_c t),$$

$$Q_2(t) = \ln(K_r/K_s) A_m \sin(4\pi f_c t + \gamma) + S(T) N L A_m \sin(4\pi f_c t + \gamma)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} C_m(\nu_a, k, \Delta\nu_L) \cos(2m\pi f_c t) \quad (9)$$

经过锁相放大器中的低通滤波环节后, 剩余直流为:

$$I_2 = S(T) N L A_m C_2(\nu_a, k, \Delta\nu) \cos(\gamma)$$

$$Q_2 = S(T) N L A_m C_2(\nu_a, k, \Delta\nu) \sin(\gamma) \quad (10)$$

计算 I_2 与 Q_2 的平方根而得到的二次谐波信号绝对值 R_2 与参考信号的相位 γ 无关, 其表达式为:

$$R_2 = \sqrt{I_2^2 + Q_2^2} = S(T) N L A_m |C_2(\nu_a, k, \Delta\nu)| \quad (11)$$

由公式(11)可见, 对数变换—波长调制光谱的二次谐波信号 R_2 与采样通道增益 K_s 、参比通道增益 K_r 无关, 其峰值 R_{2p} 的位置与吸收谱线傅里叶级数的

二次项系数 C_{2p} 相对应, 且正比于气体分子数密度 N 。

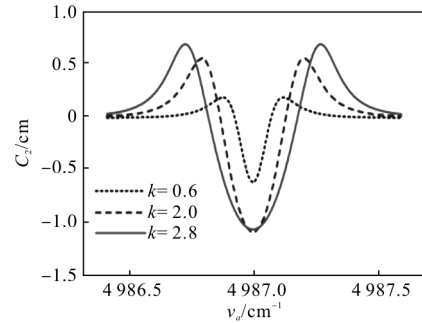


图 2 在 296 K、 1.01×10^5 Pa 条件下, 对 1% 浓度 NH_3 (N_2 稀释) 的 $P(6)$ 吸收谱线的二次项傅里叶系数进行仿真得到的结果
Fig.2 Simulation results for the second-order Fourier coefficient of the $P(6)$ absorption line for 1% NH_3 (diluted by N_2), under 296 K and 1.01×10^5 Pa

3 实验结果与讨论

3.1 常规二次谐波检测

在进行常规二次谐波(WMS-2f)检测时, 图 1 中的参比光路和自制的接收机被禁止, 从探测器 D1 输出的电信号直接被送入锁相放大器中以频率 $2f_c$ 进行解调。将 NH_3 浓度固定为 1%, 调制系数 k 分别设定为 0.6、2.0 和 2.8 时, 测得 WMS-2f 的同相分量 X_2 如图 3 所示。通过观察可见, 当调制系数较小时, 强度调制效应不明显, X_2 与图 2 中的 C_2 极性相反, 波形相似, 都表现出单峰与偶对称特性。随着调制系数的增加, 强度调制效应不断增强, X_2 波形的基线不再为 0, 两侧翼线幅度变大且不对称。当 k 增加到一定程度时, X_2 因旁瓣幅度的增加最终失去了原有的单峰特性。此外, X_2 峰值并非随调制系数的增加而单调递增。尽管最佳调制系数的理论值为 $k=2.2$, 但由于光强度调制效应的干扰, 其实际取值往往与此有出入。

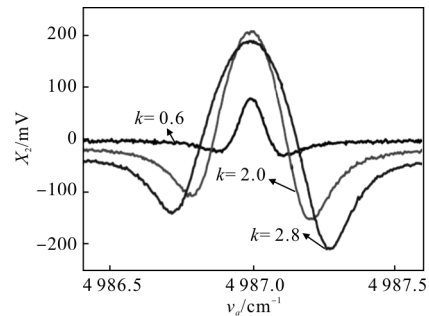


图 3 在与前面仿真相同的条件下实测得到的二次谐波信号 X_2 的同相分量

Fig.3 Measured in-phase vector of $2f$ signal, X_2 , for the identical conditions using in the above simulations

图 4 给出了当无气体吸收时, 测量得到的 X_2 的背景信号, 即所谓的剩余幅度调制信号 RAM, 该信号源自于激光强度的非线性调制效应。由图 4 可见, RAM 随调制系数的增加而单调递增。为了在避免探测器输出饱和的前提下, 尽可能提高检测信噪比, 必须降低剩余幅度调制信号同时增大 X_2 的峰值。然而, 分析图 3 和图 4 中的信号随调制系数 k 的变化趋势可知, 同时兼顾以上两个目标存在难度。

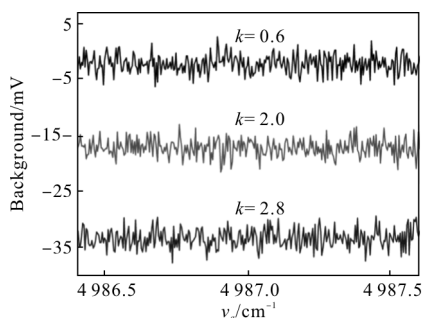


图 4 在无气体吸收时测得的背景信号

Fig.4 Measured background in the absence of gas absorption

利用一次谐波信号, 即 $WMS-1f$ 对 $WMS-2f$ 进行归一化处理, 可以使气体浓度的检测结果独立于激光强度、光电转换效率及电路增益等硬件因素。以调制系数 k 为参数, NH_3 浓度 x_{NH_3} 为自变量, 对谐波比值信号, 即 $WMS-2f/1f$ 进行了检测, 其峰值及非线性拟合曲线如图 5 所示。由图可见, $WMS-2f/1f$ 的峰值随 NH_3 浓度单调递增。当气体浓度较小时, 这种增加近似线性。随着气体浓度的增加, 这种增加呈非线性趋势, 而且变化率逐渐变小。这意味着利用 $WMS-2f/1f$ 检测气体浓度时, 系统的检测分辨率将随气体浓度增加而逐渐降低。

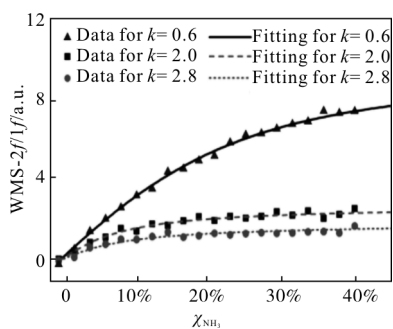


图 5 在不同的调制系数下, $WMS-2f/1f$ 峰值与气体浓度的映射关系

Fig.5 Peaks of $WMS-2f/1f$ as a function of gas concentration for different modulation indexes

3.2 利用对数变换改进后的二次谐波检测

图 6 给出了将参比光路和自制的接收机接入检测系统后, 对 0.2%、0.5% 和 1% 浓度的 NH_3 样本进行测量而获得的 $WMS-2f$ 信号, 在此称之为 $\log(WMS-2f)$ 。因为实验中采集的是 $\log(WMS-2f)$ 的绝对值, 所以图 2 中所见到的二次项傅里叶系数 C_2 的负峰在这里变为了正峰。由图 6 可见, 波形无畸变现象, 具有良好的单峰性而且翼线对称。此外, 图 6 信号的基线为零, 这表明改进后的 $\log(WMS-2f)$ 检测消除了剩余幅度调制效应。波形畸变现象和剩余幅度调制现象的消除带来了以下两方面的优势: 一方面, 因为最大化的谐波峰值和最大化的傅里叶级数二次项系数所对应的调制系数 k 相同, 均等于 2.2, 所以不需要再利用光干涉法来标定 k 值, 使谐波峰值到气体浓度的回归分析过程变得容易; 另一方面, 背景信号的消除规避了强背景使探测器饱和的风险, 改善了检测的灵敏度和动态范围。

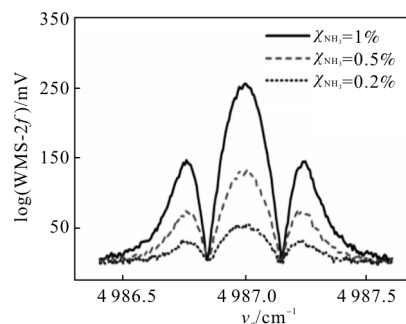


图 6 采用对数变换和差分检测后, 对 0.2%、0.5% 和 1% 浓度的 NH_3 样本进行谐波检测而获得的 $\log(WMS-2f)$ 信号

Fig.6 $\log(WMS-2f)$ obtained from harmonic detection for 0.2%, 0.5% and 1% NH_3 while logarithmic-transformation and differential detection are employed

在调制系数 $k=2.2$ 时, 测得的 $\log(WMS-2f)$ 信号峰值 R_{2f} 与 NH_3 浓度 x_{NH_3} 的关系如图 7 所示。与图 5

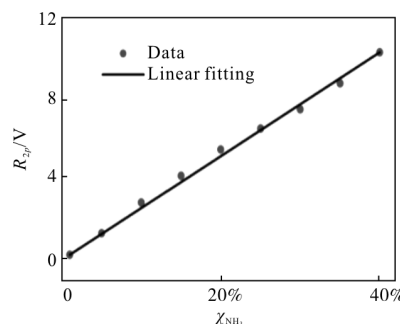


图 7 $\log(WMS-2f)$ 信号的峰值与 NH_3 浓度的函数关系

Fig.7 Peak of $\log(WMS-2f)$ as a function of NH_3 mole fraction

相比, R_{2p} 随 $x\text{NH}_3$ 线性递增而不受光学深度的制约。换言之, 该方法的分辨率在整个检测动态范围内是固定不变、不受浓度影响的。利用九个采样点进行线性拟合, 得到的回归方程为 $y=0.2573x$, 回归系数 $R=0.9954$ 。将无气体吸收条件下测得的 R_{2p} 背景信号代入回归方程, 得到的理论检测下限为 0.7 ppm。

4 结 论

文中将波长调制光谱、对数变换及差分检测方法相结合, 在 24.5 cm 的有效吸收路径长度、296 K 的环境温度和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的总压强条件下, 对气体浓度进行了测量, 得到了 0.7 ppm 的理论检测下限。这种复合型的策略消除了剩余幅度调制效应和谐波波形畸变现象对检测结果造成的影响, 简化了波长调制系数最优值的设定与确认过程, 并且提高了检测灵敏度、扩大了测量的动态范围。与利用一次谐波对二次谐波进行归一化处理的 WMS-2f/1f 检测方法相比, $\log(\text{WMS}-2f)$ 的数学模型与激光器强度调制参数无关, 且峰值正比于气体浓度, 有利于后续的信号处理过程。需要特别指出的是, 尽管文中也采用了双通道结构, 但实际的检测结果与两条通道增益的差异无关, 因此对双光路的平衡性要求不高, 易于实现。

参考文献:

- [1] Bayrakli I. External cavity diode laser-based off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy in the spectral range between 1 000 nm and 1 620 nm for trace gas measurements [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2015, 23 (4): 237-243.
- [2] Spearrin R M, Goldenstein C S, Schultz I A, et al. Simultaneous sensing of temperature, CO, and CO₂ in a scramjet combustor using quantum cascade laser absorption spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(2): 689-698.
- [3] Casale M, Simonetti R. Review: near infrared spectroscopy for analysing olive oils [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2014, 22(2): 59-80.
- [4] Felizardo P, Baptista P, Uva M S, et al. Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2007, 15(2): 97.
- [5] Li L, Cao F, Wang Y, et al. Design and characteristics of quantum cascade laser-based CO detection system [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 142(1): 33-38.
- [6] Lavin S R, Sullivan K E, Wooley S C, et al. Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) analyses of nutrient composition and condensed tannin concentrations in carolina willow (*Salix caroliniana*) [J]. *Zoo Biology*, 2015, 34(6): 576-582.
- [7] Wight J P, Allen F L, Ashworth A J, et al. Comparison of near infrared reflectance spectroscopy with combustion and chemical methods for soil carbon measurements in agricultural soils [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2016, 47(6): 1-12.
- [8] Fu Li, Dang Jingmin, Miao Chunzhuang, et al. Development of driver for room-temperature continuous mid-infrared quantum cascade laser [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44 (12): 1213001. (in Chinese)
付丽, 党敬民, 苗春壮, 等. 室温连续中红外量子级联激光器驱动电源的研制 [J]. *光子学报*, 2015, 44(12): 1213001.
- [9] Li Tao, Zhu Lianqing, Liu Feng, et al. Research on adjustable narrow pulse driver of laser diode with LDMOS [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45 (1): 83-87. (in Chinese)
李涛, 祝连庆, 刘锋, 等. 基于 LDMOS 的可调窄脉冲半导体激光器驱动源研究 [J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(1): 83-87.
- [10] Liu Jianguo, Liu Wenqing, Zhang Yujun, et al. Detection of formaldehyde using mid-infrared difference-frequency based tunable absorption spectrometer at room temperature [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35 (S2): 211-215. (in Chinese)
刘建国, 刘文清, 张玉钧, 等. 差频中红外激光光谱技术探测大气甲醛污染研究 [J]. *红外与激光工程*, 2006, 35(S2): 211-215.
- [11] Iseki T, Tai H, Kimura K. A portable remote methane sensor using a tunable diode laser [J]. *Measurement Science and Technology*, 2000, 11(6): 594.
- [12] Yong K S, Haldar M K, Webb J F. Theory of reduction of residual amplitude modulation in mid-infrared wavelength modulation spectroscopy by injection locking of quantum cascade lasers [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2015, 21(6): 115-124.
- [13] Pakmanesh N, Cristescu S M, Ghorbanzadeh A, et al. Quantum cascade laser-based sensors for the detection of exhaled carbon monoxide [J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(1): 1-9.
- [14] Supplee J M, Whittaker E A, Lenth W. Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 1994, 33 (27): 6294-6302.