

文章编号 1004-924X(2024)23-3424-12

中红外 TDLAS 一氧化氮气体检测系统 灵敏度提高

邢文锦, 李润浩, 毕云峰*

(山东大学 机电与信息工程学院, 山东 威海 264200)

摘要:实现一氧化氮(Nitric Oxide, NO)的高灵敏度检测对环境、生物医学等领域都有重要意义。NO在中红外波段存在强基频吸收,以中红外量子级联激光器为光源,结合可调谐半导体吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)可实现NO气体的高灵敏度检测。设计了以半导体制冷器(Thermoelectric Cooler, TEC)为核心的三级TEC温控结构,提出 Y_{2f}/X_{2f} 浓度反演模型,从激光器温度稳定性控制和气体浓度反演模型两方面提升基于中红外TDLAS技术的NO气体检测灵敏度。实验结果表明:在室温下激光器温度可快速稳定在设定值,温度稳定性达到 $0.003\text{ }^{\circ}\text{C}$;相同实验条件下, Y_{2f}/X_{2f} 模型性能优于 $2f/1f$ 模型。系统在30 m有效光程和激光器三级温控条件下,采用 Y_{2f}/X_{2f} 信号峰峰值进行浓度反演,在 $0\sim 500\times 10^{-6}$ 浓度内,NO浓度测量线性度达到0.997 5,系统检测限达到 37.5×10^{-9} 。通过对激光器温控结构和气体浓度反演模型的优化,系统NO气体检测灵敏度得到大幅提升。

关键词:激光光谱技术;一氧化氮;中红外;三级温控;浓度反演模型

中图分类号: TN248 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20243223.3424

Sensitivity improvement of NO gas detection based on mid-infrared TDLAS

XING Wenjin, LI Runhao, BI Yunfeng*

(School of Electromechanical and Information Engineering, Shandong University,
Weihai 264200, China)

* Corresponding author, E-mail: byf@sdu.edu.cn

Abstract: Accurate detection of nitric oxide (NO) is crucial for applications in environmental, biomedical, and other fields. NO demonstrates strong absorption in the mid-infrared wavelength range, enabling high-sensitivity detection using tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) with a mid-infrared quantum cascade laser as the light source. This study develops a three-stage thermoelectric cooler (TEC)-based temperature control structure, introduces a concentration inversion model, and enhances detection sensitivity through optimized laser temperature stability and gas concentration inversion. Experimental results reveal rapid stabilization of laser temperature at room temperature with a stability of $0.003\text{ }^{\circ}\text{C}$. The proposed model outperforms the $2f/1f$ model under identical conditions. Utilizing the sig-

收稿日期:2024-07-11;修订日期:2024-08-14.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61991430)

nal's peak-to-peak value for concentration inversion over a 30 m optical path and with three-stage laser temperature control, the system achieves an NO concentration measurement linearity of 0.997 5 and a detection limit of 37.5×10^{-9} within a $0-500 \times 10^{-6}$ range. By optimizing both laser temperature control and the inversion model, the NO detection sensitivity is improved by two orders of magnitude.

Key words: laser spectrometer; nitric oxide; mid infrared; three-stage temperature control; concentration inversion model

1 引 言

一氧化氮的高灵敏度检测对环境、生物医学等领域都有重要意义。可调谐半导体激光技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)具有分辨率高、灵敏度高、气体选择性强、快速、免校准等优点,广泛应用于环境、安全、医疗等领域。TDLAS技术利用半导体激光器输出波长随注入电流及温度改变的特性,调制激光器的波长精准扫描被测气体的吸收峰,并基于朗伯比尔定律和谐波分析方法实现对气体分子浓度的测量。气体分子基频共振带一般处于中、远红外波段,气体对中红外光的吸收要比近红外光的吸收强 2~3 个数量级,因此中红外 TDLAS 技术在痕量气体检测方面具有更高的灵敏度,并成为高灵敏度检测的研究热点。但气体的吸收谱线线宽非常窄,激光器输出波长的细微变化会显著影响气体吸收信号,从而影响检测结果的准确性。因此,激光器的高稳定性温度控制和驱动是确保 TDLAS 气体检测性能的关键。相比于近红外激光器,中红外激光器工作产热较严重,中红外 TDLAS 技术中激光器温控系统^[1]需要更高的精度。

波长调制技术(Wavelength Modulation Spectroscopy Technology, WMS)已广泛应用于气体高灵敏度检测^[2-4]。相较于传统直接吸收光谱法,WMS 通过将检测频带搬运到高频区以抑制 $1/f$ 噪声^[5],能够极大提高气体检测灵敏度;相较于频率调制技术(Frequency Modulation Spectroscopy, FMS),其调制频率更低,系统实现相对更易。然而,实际 WMS 系统的性能受到多种因素的影响。首先是存在剩余幅度调制(Residual Amplitude Modulation, RAM)问题^[6],由于

TDLAS 技术中激光器驱动电流的变化会同时调制出光频率和光强,WMS 会产生与吸收无关的背景信号。在理想情况下,RAM 仅存在于一次谐波中,但是由于激光器强度调制通常具有非线性,RAM 也会出现在二次谐波甚至更高次谐波中^[7]。RAM 的幅值通常与吸收信号幅值相当,甚至更大,这使得吸收信号可能会淹没在背景信号中难以提取;另外,RAM 还会限制信号的放大,进而导致系统检测灵敏度降低。机械振动、激光器光电增益系数等随时间推移发生变化也会带来浓度反演校准困难^[8-9]。为了降低 RAM 的影响^[10-13]、实现免校准^[14-17],相关工作大量开展。其中,最为经典的是使用 $1f$ (一次谐波)归一化法^[18-21]。但是这种方法仍有改进的空间,使用 $1f$ 对 $2f$ 信号或 nf 信号进行归一化时,不同阶次的谐波信号会受到带通信号的噪声影响,该影响在归一化过程中是无法消除的;此外, $1f$ 归一化法无法消除探测器的非线性增益变化。因此,近年来又出现了多种使用相同阶次谐波归一化的方法^[22-24]。

目前,基于 TDLAS 的 NO 浓度检测灵敏度大多为 10^{-6} 级^[25-28]。赵之豪等采用日本滨松生产的量子级联激光器、Wavelength 公司生产的温控模块、美国国家仪器有限公司生产的高速数据采集卡和自制的电流驱动模块在 $1\,900.075\text{ cm}^{-1}$ 波数对 NO 进行浓度检测,在 32 s 积分时间内,检测限达到 0.12×10^{-9} ^[29]。本课题组前期开展了以国产自主量子级联半导体激光器为核心的 NO 气体检测系统研究,为提高 NO 气体检测灵敏度,本文提出一种激光器三级温控设计,实现对中红外激光器温度的高稳定性控制;并提出 Y_{2f}/X_{2f} 浓度反演模型,在规避 $1f$ 归一化法缺点的同时保留谐波归一化法的优点。

2 理论分析

2.1 NO 吸收谱线选择

从分子振动吸收机理上,气体分子吸收谱线不会完全重叠;但是不同分子吸收谱线存在部分重叠的可能,会导致检测结果不准确。因此,系统开发中首先需要确定 NO 吸收谱线。图 1 为查询 HITRAN 数据库所得在 200~20 000 cm⁻¹ 波数内两种可能的干扰气体分子 H₂O,CO₂ 和目标气体 NO 的吸收线强数据,综合考虑 H₂O,CO₂ 的影响以及激光器的实际输出波长范围,吸收谱线应当在 1 909 cm⁻¹ 附近选择。

图 2 所示为 1 908.8~1 910 cm⁻¹ 内 NO,CO₂

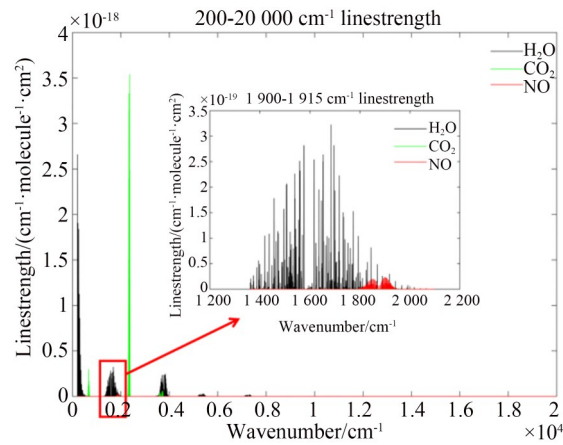


图 1 H₂O,CO₂,NO 的吸收强度
Fig. 1 Absorption intensity of H₂O,CO₂ and NO

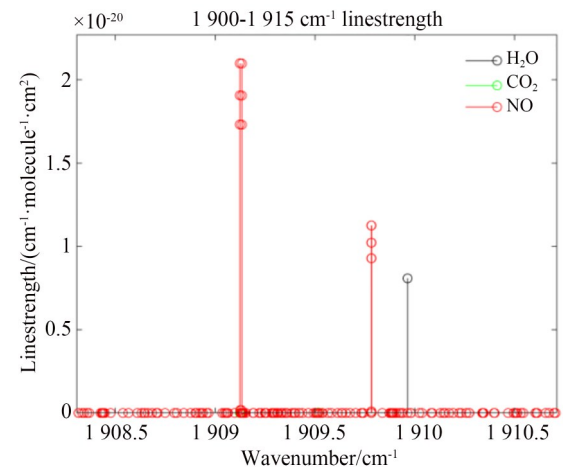


图 2 H₂O,NO,CO₂ 在波数 1 909 cm⁻¹ 波段附近的吸收强度光谱
Fig. 2 Absorption intensity spectra of H₂O,NO and CO₂ near wavenumber of 1 909 cm⁻¹

与 H₂O 的吸收谱线。可以看出,NO 在 1 909.1 cm⁻¹附近的吸收较强且附近无吸收干扰谱线,因此,选择 1 909.1 cm⁻¹ 波数处为工作波长。

2.2 激光器三级温控结构

随着半导体激光器温度的升高,其损耗系数会增加,导致量子效率降低。这意味着在相同的条件下,需要更高的阈值电流密度才能启动或维持激光器的工作。阈值电流密度和温度的关系如下^[30]:

$$J_{th}(T_r + \Delta T) = J_{th}(T_R) \exp\left(\frac{T - T_r}{T_0}\right), \quad (1)$$

式中: T_r 为环境温度; $J_{th}(T_R)$ 为在该环境温度下对应的阈值电流密度; T_0 为特征温度,是衡量激光器热性能的重要因素^[1],其取值和激光器的材料、势垒高度和有源区的光限制因子有关。

在正常工作情况下,激光器会将大部分电能转换为热能并通过激光器金属外壳传递到空气中,由于仅靠激光器内部散热无法迅速将这部分热能消除,因此,需要设计对应的温控结构辅助激光器散热。激光器需要制冷的功率为:

$$W_c = W_e - W_l, \quad (2)$$

式中: W_c 为激光器需要制冷的功率, W_e 为电功率, W_l 为出光功率。

电流为 230 mA 和 250 mA 下激光器的最低发热量和最高发热量如表 1 所示。因此,满足激光器制冷的功率最少为 2 931.3 mW。

表 1 激光器发热功率计算

Tab. 1 Calculation of laser heating power		
参 数	最小值	最大值
出光功率/mW	4.5	11.2
激光器电流/mA	230	250
激光器电压/V	11.67	11.77
W_e /mW	2 684.1	2 942.5
W_c /mW	2 679.6	2 931.3

激光器三级温控结构如图 3 所示。整个结构分为内外两层,外层结构用于固定散热片、温控腔和激光器驱动电路,并降低外界环境对激光器的影响。散热片采用薄体设计,散热片顶部四周使用铝合金薄片紧固,将整个外壳内部分为上下两层,保证上层环境相对稳定,下层气流不会对

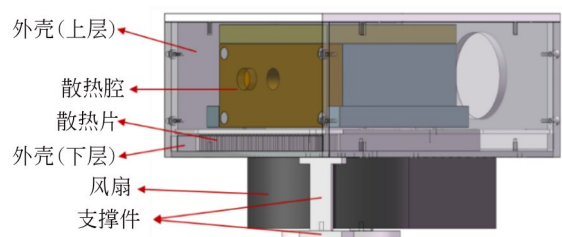


图 3 激光器三级温控结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of three-stage temperature control structure of laser

上层散热腔产生影响。散热片底部安装风扇以提高散热速度,气流首先经过散热片,然后从上向下经涡轮风扇排出,风扇和散热片成为散热腔与外界环境接触的唯一媒介,提高了温控系统的稳定性。

温控腔爆炸视图如图 4 所示。激光器是温控腔内核心,由中科院半导体所提供,内部带有一级温控 TEC。温控腔内包含两片 TEC 和两片导热片,激光器通过固定件紧贴导热片,导热片中间设置 U 型槽,用于安装 NTC 温度传感器。导热片和辅助结构将整个温控腔分为 3 个相互独立

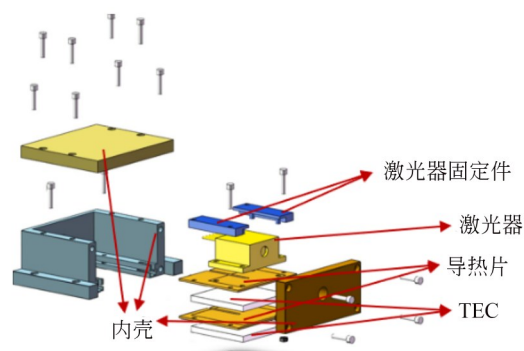


图 4 温控腔结构示意图

Fig. 4 Structure schematic of temperature control chamber

的空间,保证激光器产生的热量仅能通过 TEC 从上往下传递。腔体内部各个部件间的接触面均使用导热硅脂涂抹均匀,使用隔热螺丝进行部件固定。

对激光器温控结构进行热力学仿真分析,20℃室温条件下系统工作稳定时各部件的温度云图及气流流向如图 5 所示。整个系统内部温度最高的地方为两 TEC 和导热片接触面,达到 21.34℃,外壳温度稳定在 20.36℃,散热腔温度

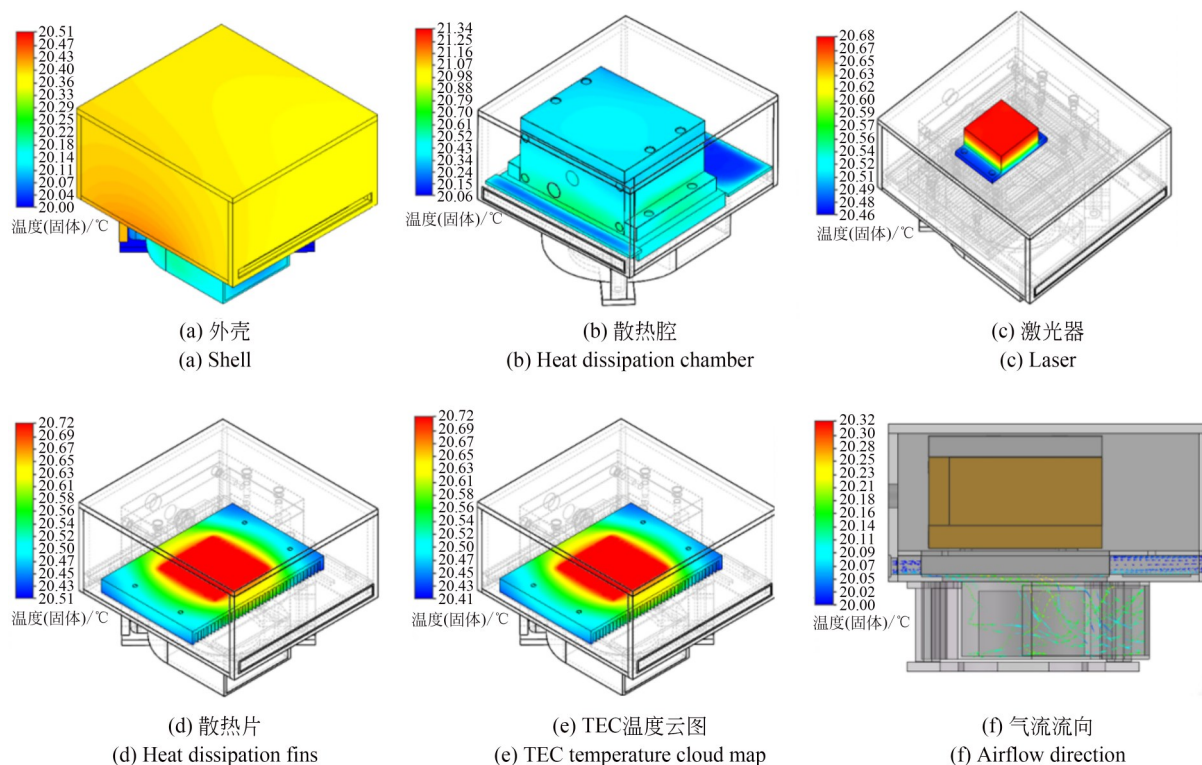


图 5 温控结构各部件温度云图

Fig. 5 Temperature contour of each component of temperature control structure

稳定在 20.43 ℃, 温差不超过 2 ℃。温控结构内部温度变化趋势较为平缓, 没有出现温度突变情况, 同时各部件温度分布均匀, 说明该温控系统性能良好, 能够满足激光器的散热需求。

2.3 Y_{2f}/X_{2f} 浓度反演模型

以高频余弦波调制激光的注入电流时, 激光的强度和发光频率同时被调制, 调制频率与强度调制之间存在相位延迟, 可以表示为:

$$I_0(t) = \bar{I}_0(1 + i_0 \cos(\omega t + \varphi_1) - i_1 \cos(2\omega t + \varphi_2)), \quad (3)$$

$$v(t) = v_c(t) + \Delta v_1 \cos(\omega t) - \Delta v_2 \cos(2\omega t), \quad (4)$$

其中: $\bar{I}_0$ 是中心激光频率 $v_c(t)$ 处的平均激光强度, i_0 和 i_1 分别是线性和非线性强度调制系数, φ_1 和 φ_2 分别是频率与线性和非线性强度调制之间的相位差, Δv_1 和 Δv_2 分别表示第一和第二调制幅度。

当激光经过待测气体产生吸收信号时, 根据 Beer-Lambert 定理^[31], 出射光强可用傅里叶级数

$$I(t) = \bar{I}_0 \left\{ \begin{aligned} &1 + i_0 \cos(\omega t + \varphi_1) - i_1 \cos(2\omega t + \varphi_2) - \sum_{k=0}^{\infty} H_k(v_c, \Delta v) \cos(k\omega t) - \\ &\frac{i_0}{2} \left[\sum_{k=0}^{\infty} H_k(v_c, \Delta v) \cos((k+1)\omega t + \varphi_1) + \sum_{k=0}^{\infty} H_k(v_c, \Delta v) \cos((k-1)\omega t - \varphi_1) \right] + \\ &\frac{i_1}{2} \left[\sum_{k=0}^{\infty} H_k(v_c, \Delta v) \cos((k+2)\omega t + \varphi_2) + \sum_{k=0}^{\infty} H_k(v_c, \Delta v) \cos((k-2)\omega t - \varphi_2) \right] \end{aligned} \right\}. \quad (8)$$

相放大器 and 调制信号之间的相位差为 θ , 对

$$X_y = \frac{\bar{I}_0}{2} \left[H_2(v_c, \Delta v) \cos \theta - \frac{i_0}{2} H_1(v_c, \Delta v) \cos(\varphi_1 - \theta) + \frac{i_0}{2} H_3(v_c, \Delta v) \cos(\varphi_1 + \theta) + \frac{i_1}{2} H_0(v_c, \Delta v) \cos(\varphi_2 - \theta) \right], \quad (9)$$

$$Y_y = -\frac{\bar{I}_0}{2} \left[H_2(v_c, \Delta v) \sin \theta + \frac{i_0}{2} H_1(v_c, \Delta v) \sin(\varphi_1 - \theta) + \frac{i_0}{2} H_3(v_c, \Delta v) \sin(\varphi_1 + \theta) + \frac{i_1}{2} H_0(v_c, \Delta v) \sin(\varphi_2 - \theta) \right]. \quad (10)$$

由于双路锁相放大器存在相位不敏感的特性, 锁相放大器和调制信号之间的相位差 θ 通常

$$\frac{Y_y}{X_y} = \frac{-\frac{i_0}{2} H_1(v_c, \Delta v) \sin(\varphi_1) + \frac{i_0}{2} H_3(v_c, \Delta v) \sin(\varphi_1) + \frac{i_1}{2} H_0(v_c, \Delta v) \cos(\varphi_2)}{H_2(v_c, \Delta v) + \frac{i_0}{2} H_1(v_c, \Delta v) \cos(\varphi_1) + \frac{i_0}{2} H_3(v_c, \Delta v) \cos(\varphi_1) + \frac{i_1}{2} H_0(v_c, \Delta v) \cos(\varphi_2)}. \quad (11)$$

为了评估本文所提的 Y_{2f}/X_{2f} 浓度反演模型的可行性, 对该模型进行仿真, 结果如图 6 所示。其中, Y_{2f}/X_{2f} 信号峰峰值和 NO 浓度之间的线性

展开为:

$$\frac{I(t)}{I_0(t)} = \exp(-\alpha(v)) = \sum_{k=0}^{\infty} H_k(v_c, \Delta v) \cos(k\omega t), \quad (5)$$

$$\alpha(v) = S(T) PLCg(v), \quad (6)$$

其中: $S(T)$ 为在温度 $T(K)$ 下的谱线强度, v_c 为吸收谱线的中心频率, P 为待测气体压强, C 为待测气体浓度, $g(v, v_c)$ 为气体产生吸收时的吸收谱线线型^[32]。常压下 $g(v, v_c)$ 通常使用洛伦兹线型, 即:

$$g_L(v, v_c) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Delta v}{2}}{(v - v_c - \Delta v_s)^2 + \left(\frac{\Delta v}{2}\right)^2}, \quad (7)$$

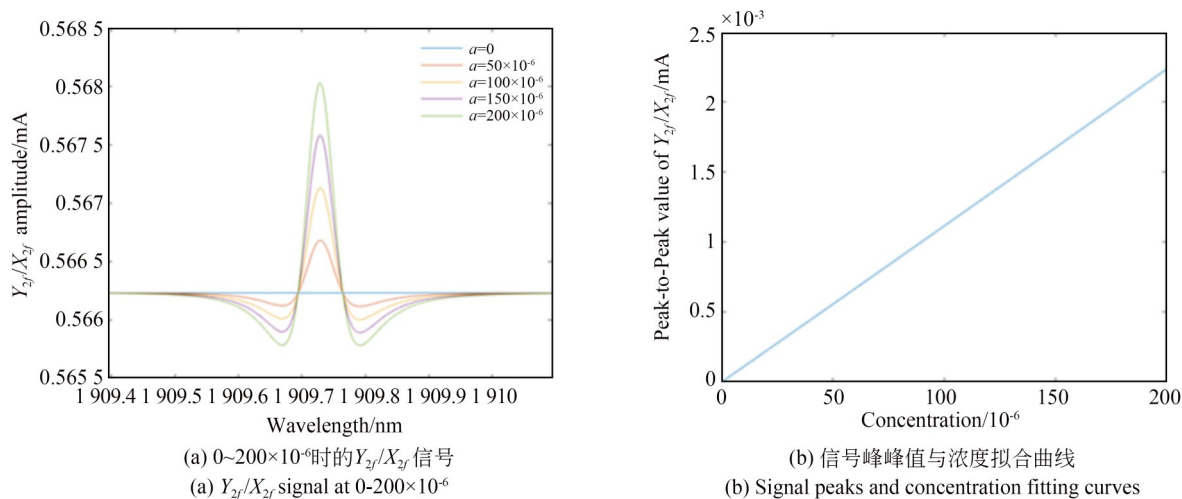
其中: Δv 为碰撞展宽主导的吸收谱线线型的半高全宽, Δv_s 为谱线频移, 通常情况下很小, 可以忽略不计。当系统吸光度 $\alpha(v)$ 较小 ($\alpha(v) \ll 1$) 时, $\exp(-\alpha(v))$ 可近似为 $(1 - \alpha(v))$, 因此式 (7) 可写为:

应的二次谐波 Y 分量和二次谐波 X 分量分别为:

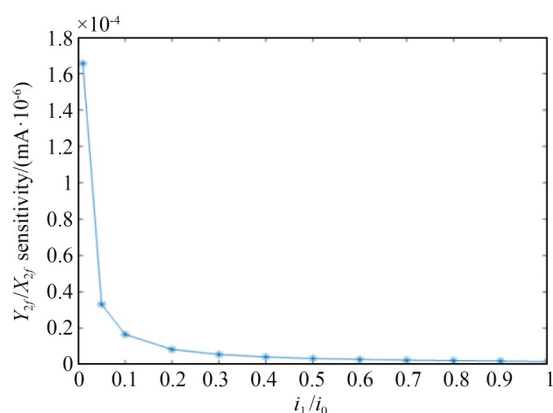
可以设置为 0, 二次谐波 Y_{2f}/X_{2f} 信号可表示如下:

拟合度达到 0.999 9。

第二个非线性 IM 调制度 (i_1) 与线性调制度 (i_0) 的比值对 Y_{2f}/X_{2f} 方法的灵敏度影响显著。

图 6 Y_{2f}/X_{2f} 浓度反演模型的仿真结果Fig. 6 Simulation results of Y_{2f}/X_{2f} concentration inversion model

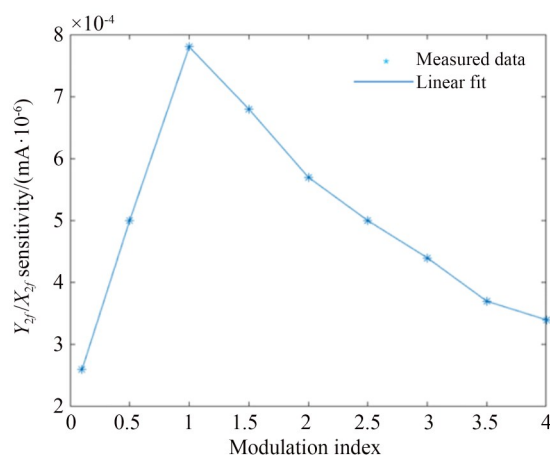
如图 7 所示, Y_{2f}/X_{2f} 的灵敏度和 i_1/i_0 呈负相关。通过优化激光器 IM 的线性, 可以提高 Y_{2f}/X_{2f} 的灵敏度。

图 7 Y_{2f}/X_{2f} 灵敏度随 i_2/i_0 的变化曲线Fig. 7 Sensitivity curve of Y_{2f}/X_{2f} as a function of i_2/i_0

线性调制度 (i_0) 会影响信号幅值, 使得 Y_{2f}/X_{2f} 信号发生整体偏移, 但是 Y_{2f}/X_{2f} 随 i_1/i_0 的变化趋势基本一致。随着 i_1/i_0 的增加, Y_{2f}/X_{2f} 的灵敏度逐渐下降, i_1/i_0 越小, 系统灵敏度越高。对于大多数激光器而言, i_1 和 i_0 的比值通常很小, 这满足了 Y_{2f}/X_{2f} 浓度反演模型的需求, 得到了广泛的应用。

调制系数 (m) 同样会影响系统检测灵敏度, 图 8 反映了 Y_{2f}/X_{2f} 的灵敏度随调制指数改变的变化曲线。调制系数从 0 开始 (以 0.1 代

替 0), 步长为 0.5, 随着调制信号幅度的增大, Y_{2f}/X_{2f} 信号的灵敏度呈现先增大后减小, 且减小逐渐变缓的趋势。当调制度系数大致为 1 时, 信号灵敏度达到最大, 整体呈现倒三角的态势, 这种变化与吸收线性的傅里叶级数展开有关。

图 8 Y_{2f}/X_{2f} 的灵敏度随调制指数改变的变化曲线Fig. 8 Sensitivity curve of Y_{2f}/X_{2f} as function of modulation index

3 实 验

3.1 激光器温控结构性能测试

激光器温控算法采用经典 PID 控制法, 通过经验调参最终将 PID 参数确定为 $K_p=20$,

$K_I=40, K_D=1^{[33]}$ 。在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境温度下进行测试, 设置激光器温度为 $20.54\text{ }^{\circ}\text{C}$, 激光器的温度变化曲线如图 9 所示。

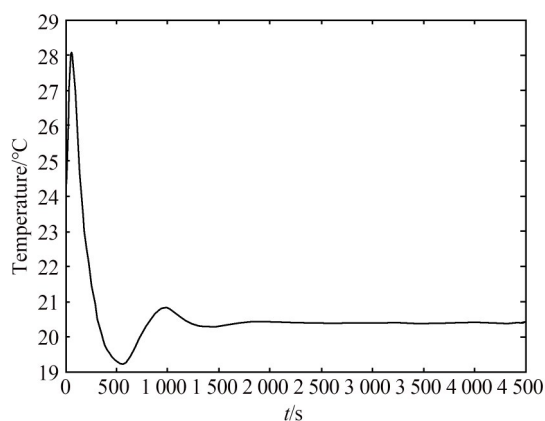


图 9 激光器温度变化曲线

Fig. 9 Temperature variation curve of laser

当激光器开始工作后, 热效应导致其温度迅速上升, 随着 PID 控制器的介入, TEC 使激光器温度迅速下降, 经过一段时间稳定在 $20.54\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。温控实时数据如图 10 所示, 激光器和二级 TEC 的 PWM 信号占空比幅度均为 1, 达到温控驱动模块的最小分辨率, 此时温控系统性能最佳。多次测试证明, 激光器温度稳定在设定值附近, 波动小于 $0.003\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对应激光出光波长的波动小于 0.0075 cm^{-1} , 可较好地满足 TDLAS 系统对激光器温控性能的要求。

为研究激光器温度稳定性对系统检测限的影响, 调节激光器的工作电流使激光波长固定在 1909.1 cm^{-1} 吸收峰位置, 调节 PID 参数改变激光器温控的波动范围。分别在激光器温度波动 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $0.003\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时采集 100×10^{-6} 浓度的气体吸收信号, 每 7 s 采集一次, 每个温度波动采集 280 组数据。温度波动的实时数据如图 11 所示。对每组数据提取二次谐波后求均值作为该组的谐波峰值, 计算系统检测限, 结果如图 12 所示。温度波动 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 系统检测限为 9.37×10^{-6} ; 温度波动 $0.003\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 系统检测限为 2.94×10^{-6} 。在待测气体浓度相同的情况下, 激光器温度越稳定, 系统检测限越低, 温度波动降低 70%, 系统检测限降低 68.6%, 这证明

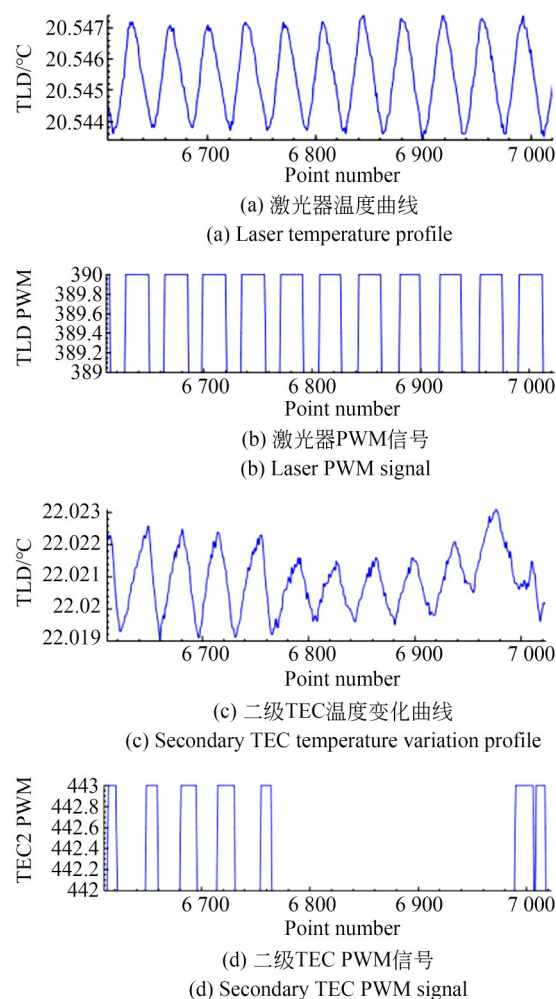


图 10 温控实验实时数据 (NTC 分压反演)

Fig. 10 Real time data of temperature control experiment (NTC voltage division inversion)

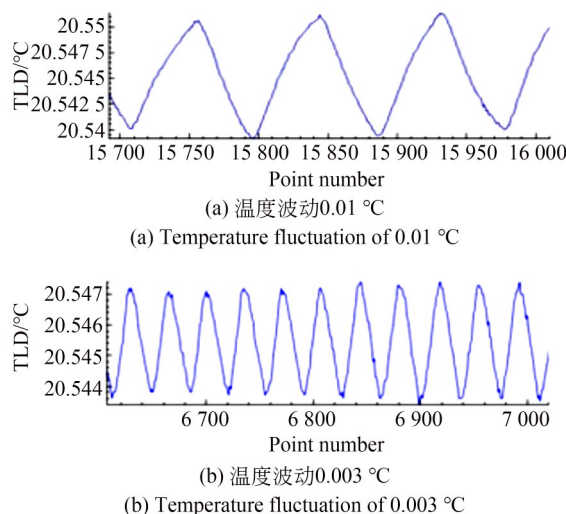


图 11 温控实验实时数据 (NTC 分压反演)

Fig. 11 Real time data of temperature control experiment (NTC voltage division inversion)

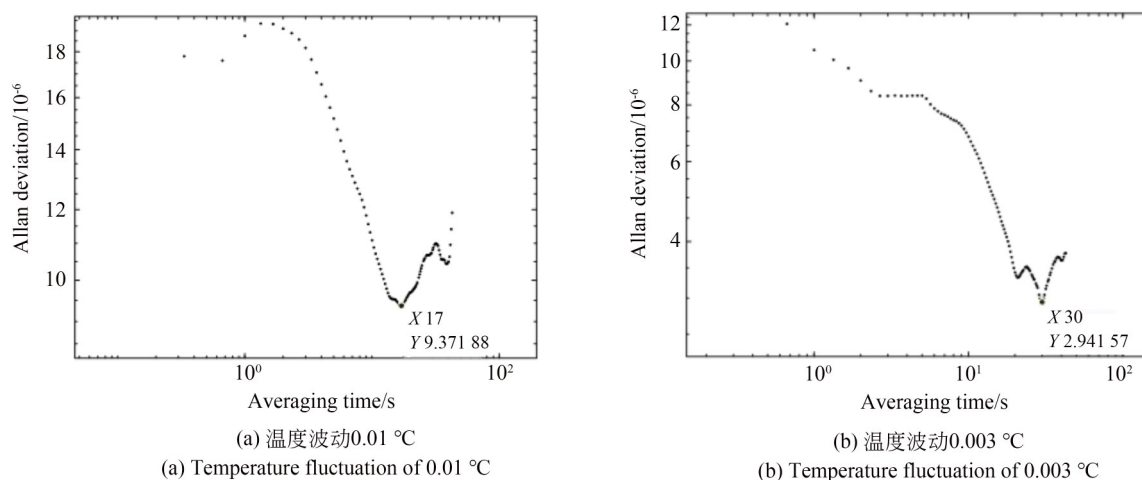


图 12 不同温度波动下二次谐波峰值反演浓度的 Allan 方差

Fig. 12 Allan variance of inverted concentrations at different temperature fluctuations with second harmonic peaks

在 TDLAS 气体检测中激光器温度起着至关重要的影响。

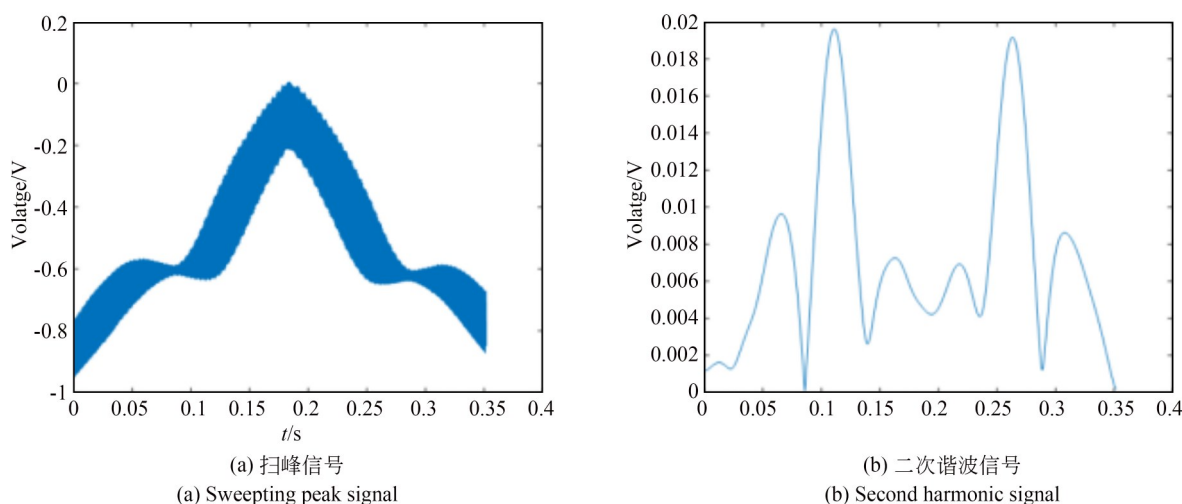
3.2 Y_{2f}/X_{2f} 模型气体浓度实验

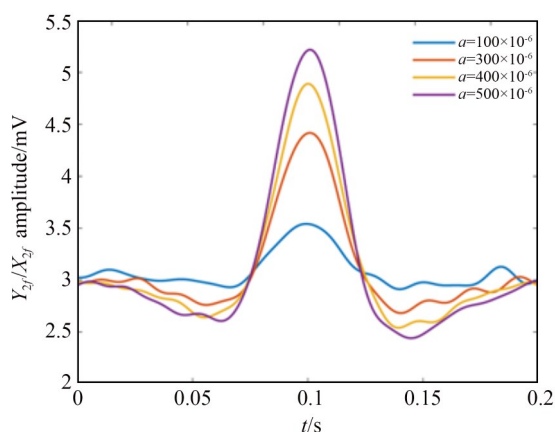
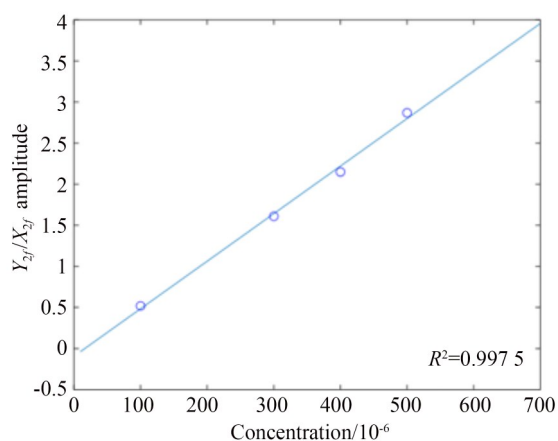
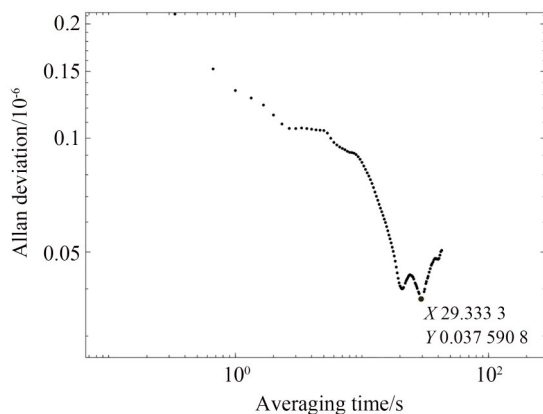
在 30 m 光程常压条件下,分别对 100×10^{-6} , 300×10^{-6} , 400×10^{-6} , 500×10^{-6} 浓度的 NO 气体进行检测。各浓度气体采用两组分动态配气系统(北京尼科荣光,GDS-D2)对 99.999% 高纯度 N_2 气体与 1% 的 NO 标准气体通过流速进行浓度配比获得。实验时,首先对长光程多次反射池抽真空,再将不同浓度的混合气注入长光程多次反射池中。每个气体浓度实验重复 5 次后,根据吸

收信号提取 Y_{2f}/X_{2f} 信号,并将结果累加平均。

图 13 所示为 300×10^{-6} 浓度 NO 气体的原始数据。图 14 为各浓度下的 Y_{2f}/X_{2f} 信号,波形整体与二次谐波信号分量相似。可见随着 NO 气体浓度的增加,气体吸光度增加, Y_{2f}/X_{2f} 信号的峰峰值也随之增加。 Y_{2f}/X_{2f} 信号的峰峰值和气体浓度的关系曲线如图 15 所示。

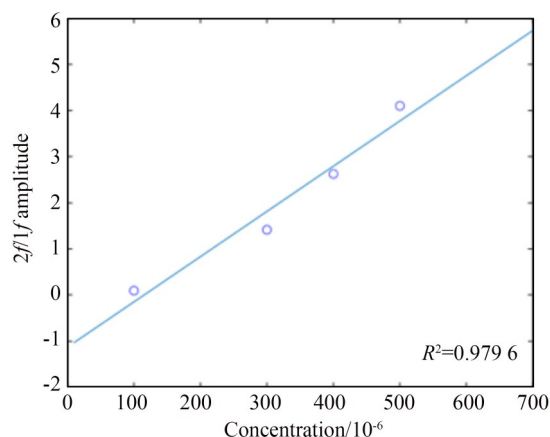
采用 100×10^{-6} 的 NO 气体进行实验,在激光器温度波动 0.003 °C 下采集 100×10^{-6} 浓度的 NO 气体吸收信号,共计 280 组数据。计算得到的 Allan 方差如图 16 所示,在积分时间为 29.3 s

图 13 300×10^{-6} 浓度 NO 气体实验数据Fig. 13 Experiment data of 300×10^{-6} concentration NO gas

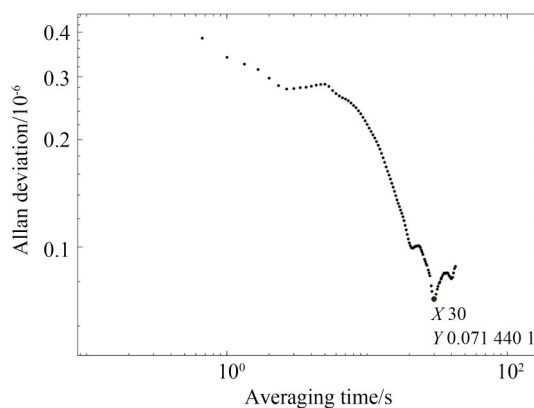
图 14 不同浓度下 Y_{2f}/X_{2f} 信号波形Fig. 14 Y_{2f}/X_{2f} signal waveform at different concentrations图 15 NO 待测气体浓度与 Y_{2f}/X_{2f} 信号峰峰值的关系Fig. 15 Peak-to-Peak values of Y_{2f}/X_{2f} signal waveform at different concentrations图 16 系统 Y_{2f}/X_{2f} 信号的 Allan 方差Fig. 16 Allan variance of system Y_{2f}/X_{2f} signal

时 Allan 方差最小。因此, Y_{2f}/X_{2f} 信号的最佳积分时间为 29.3 s, 检测限为 37.5×10^{-9} 。

为了评估 Y_{2f}/X_{2f} 模型的性能, 将其与 TD-LAS 领域中最经典的 $2f/1f$ 模型进行对比。同一批扫峰数据下, 待测气体 $2f/1f$ 信号与待测气体的浓度关系如图 17 所示。可见, Y_{2f}/X_{2f} 反演模型的线性度略优于 $2f/1f$ 模型的线性拟合度。

图 17 NO 待测气体浓度与 $2f/1f$ 信号峰峰值的关系Fig. 17 $2f/1f$ signal waveform at different concentrations

对相同的定峰测量数据, 计算 $2f/1f$ 模型的 Allan 方差如图 18 所示。采用 $2f/1f$ 反演模型, 最佳积分时间为 30 s, Allan 方差确定的检测限为 71.4×10^{-9} 。因此, Y_{2f}/X_{2f} 模型在反演线性度和检测灵敏度方面都优于 $2f/1f$ 模型, 具有良好的实用性。

图 18 系统 $2f/1f$ 信号的 Allan 方差Fig. 18 Allan variance of system $2f/1f$ signal

4 结 论

为了提高 NO 系统的测试灵敏度,本文采用三级温控结构进行激光器温度控制,在室温环境下,激光器温度波动小于 $0.003\text{ }^{\circ}\text{C}$,系统检测限降低 68.6%。同时,提出一种 Y_{2f}/X_{2f}

浓度反演模型,系统检测限达到 37.5×10^{-9} ,比经典的 $2f/1f$ 模型降低 47.19%;浓度拟合度达到 0.997 5,表现出更好的线性度。由此可知,通过激光器温控结构优化和信号峰峰值进行浓度反演可以有效提高气体检测灵敏度。

参考文献:

- [1] 徐辉. TDLAS 呼吸气检测温控系统结构优化与控制软件设计[D]. 济南: 山东大学, 2020.
XU H. *Structure Optimization and Control Software Design of TDLAS Breathing Gas Detection Temperature Control System*[D]. Jinan: Shandong University, 2020. (in Chinese)
- [2] HUANG A, CAO Z, ZHAO W S, *et al.* Frequency-division multiplexing and main peak scanning WMS method for TDLAS tomography in flame monitoring[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation Measurement*, 2020, 69(11): 9087-9096.
- [3] XIA J B, ZHU F, ZHANG S S, *et al.* Probing greenhouse gases in turbulent atmosphere by long-range open-path wavelength modulation spectroscopy[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2019, 117: 21-28.
- [4] ZHENG K Y, ZHENG C T, YAO D, *et al.* A near-infrared $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4$ dual-gas sensor system combining off-axis integrated-cavity output spectroscopy and frequency-division-multiplexing-based wavelength modulation spectroscopy[J]. *The Analyst*, 2019, 144(6): 2003-2010.
- [5] SONG K, JUNG E C. Recent developments in modulation spectroscopy for trace gas detection using tunable diode lasers[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2003, 38(4): 395-432.
- [6] WHITTAKER E A, GEHRTZ M, BJORKLUND G C. Residual amplitude modulation in laser electro-optic phase modulation[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1985, 2(8): 1320.
- [7] 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.
- [8] UPADHYAY A, LENGDEN M, WILSON D, *et al.* A new RAM normalized $1f$ -WMS technique for the measurement of gas parameters in harsh environments and a comparison with $2f/1f$ [J]. *IEEE Photonics Journal*, 10(6): 1-11.
- [9] ZHU C G, ZHANG Z F, WANG P P, *et al.* Investigations on the signal recovery from the non-absorption transmission loss in wavelength modulation spectroscopy[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(18): 7513-7519.
- [10] CHAKRABORTY A L, RUXTON K, JOHNSTONE W, *et al.* Elimination of residual amplitude modulation in tunable diode laser wavelength modulation spectroscopy using an optical fiber delay line[J]. *Optics Express*, 2009, 17(12): 9602-9607.
- [11] UPADHYAY A, CHAKRABORTY A L. Calibration-free $2f$ WMS with *in situ* real-time laser characterization and $2f$ RAM nulling[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(17): 4086-4089.
- [12] RUXTON K, CHAKRABORTY A L, JOHNSTONE W, *et al.* Tunable diode laser spectroscopy with wavelength modulation: Elimination of residual amplitude modulation in a phasor decomposition approach[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 150(1): 367-375.
- [13] ZHU C G, CHANG J, WANG P P, *et al.* Continuously wavelength-tunable light source with constant-power output for elimination of residual amplitude modulation[J]. *IEEE Sensors Journal*, 15(1): 316-321.
- [14] ROY A, CHAKRABORTY A L. Intensity modulation-normalized calibration-free $1f$ and $2f$ wavelength modulation spectroscopy[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(21): 12691-12701.
- [15] BEHERA A, WANG A B. Calibration-free wavelength modulation spectroscopy: symmetry approach and residual amplitude modulation normal-

- ization[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(16): 4446-4455.
- [16] MCGETTRICK A J, JOHNSTONE W, CUNNINGHAM R, *et al.* Tunable diode laser spectroscopy with wavelength modulation: calibration-free measurement of gas compositions at elevated temperatures and varying pressure [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 27(15): 3150-3161.
- [17] JIN W L, ZHANG H, HU M, *et al.* A robust optical sensor for remote multi-species detection combining frequency-division multiplexing and normalized wavelength modulation spectroscopy[J]. *Sensors*, 2021, 21(4): 1073.
- [18] PENG Z M, DING Y J, CHE L, *et al.* Calibration-free wavelength modulated TDLAS under high absorbance conditions [J]. *Optics Express*, 2011, 19(23): 23104-23110.
- [19] 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 line-shapes [J]. *Applied Optics*, 2014, 53 (3) : 356-367.
- [20] 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.
- [21] CHEN K, LIU S, MEI L, *et al.* An auto-correction laser photoacoustic spectrometer based on $2f/1f$ wavelength modulation spectroscopy [J]. *The Analyst*, 2020, 145(4): 1524-1530.
- [22] HUANG Q B, XU X M, LI C J, *et al.* Self-calibration wavelength modulation spectroscopy for acetylene detection based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(11): 114202.
- [23] YANG C G, MEI L, DENG H, *et al.* Wavelength modulation spectroscopy by employing the first harmonic phase angle method[J]. *Optics Express*, 2019, 27(9): 12137-12146.
- [24] ZHU C G, WANG P P, CHU T W, *et al.* Second harmonic phase angle method based on WMS for background-free gas detection[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2021, 13(5): 3113503.
- [25] ZHENG F, QIU X B, SHAO L G, *et al.* Measurement of nitric oxide from cigarette burning using TDLAS based on quantum cascade laser [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 124: 105963.
- [26] 田川, 邹丽昌, 阮斌, 等. 基于 EMD 的中红外 TDLAS 检测低浓度 NO 优化方法研究[J]. 量子电子学报, 2021, 38(5): 661-668.
- TIAN CH, ZOU L CH, RUAN B, *et al.* Optimization method research on low NO concentration detection by mid-infrared TDLAS based on EMD [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(5): 661-668. (in Chinese)
- [27] 陈锦玲. 基于 QCLAS 的一氧化氮检测系统研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2022.
- CHEN J L. *Research on Nitric Oxide Detection System Based on QCLAS* [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2022. (in Chinese)
- [28] 曹旺, 万元, 李橙橙. 基于 TDLAS 技术的一氧化碳检测系统设计[J]. 中国测试, 2023, 49(S1): 215-219.
- CAO W, WAN Y, LI CH CH. Design of carbon monoxide detection system based on TDLAS [J]. *China Measurement & Test*, 2023, 49(S1): 215-219. (in Chinese)
- [29] 赵之豪, 陈兵, 邓昊, 等. 基于高灵敏中红外吸收光谱的 FeNO 检测方法[J]. 光学学报, 2022, 42(21): 228-234.
- ZHAO ZH H, CHEN B, DENG H, *et al.* FeNO detection method based on highly sensitive mid-infrared absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(21): 228-234. (in Chinese)
- [30] KAMANLI A F, YILDIZ M Z, ARSLAN H, *et al.* Development of a new multi-mode NIR laser system for photodynamic therapy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 128: 106229.
- [31] HAIM A, HENRIK B, PREBEN B. Correction to the Beer-Lambert-Bouguer law for optical absorption[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(29): 5354-5357.
- [32] HUMLÍČEK J. An efficient method for evaluation of the complex probability function: The Voigt function and its derivatives[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1979, 21(4): 309-313.

- [33] 张义恒. 基于 5.23 μm 量子级联激光器的 NO 气体检测系统研究[D]. 济南: 山东大学, 2023.
ZHANG Y H. *Research on NO Gas Detection Sys-*

tem Based on 5.23 μm Quantum Cascade Laser [D]. Jinan: Shandong University, 2023. (in Chinese)

作者简介:



邢文锦(1999—),男,云南昆明人,硕士研究生,2017年于山东大学获得学士学位,主要从事光学仪器精密检测方面的研究。E-mail: 1305909221@qq.com

通讯作者:



毕云峰(1980—),男,山东临朐人,教授,博士生导师,主要从事视觉检测与光电仪器方面的研究。E-mail: byf@sdu.edu.cn