

基于波长调制-直接吸收光谱方法的CO分子1567nm处谱线参数高精度标定

王振 杜艳君 丁艳军 彭志敏

High precision calibration of spectral parameters of CO at 1567nm based on wavelength modulation–direct absorption spectroscopy

Wang Zhen Du Yan-Jun Ding Yan-Jun Peng Zhi-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 064204 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191865

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191865>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

波长调制-直接吸收方法在线监测大气中CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>浓度

Monitoring of ambient methane and carbon dioxide concentrations based on wavelength modulation–direct absorption spectroscopy  
物理学报. 2020, 69(6): 1 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191569>

基于傅里叶变换的波长扫描腔衰荡光谱

Wavelength–scanned cavity ring down spectroscopy based on Fourier transform  
物理学报. 2019, 68(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191062>

基于光强与吸收率非线性同步拟合的吸收光谱测量方法

Laser intensity and absorbance measurements by tunable diode laser absorption spectroscopy based on non–line fitting algorithm  
物理学报. 2018, 67(5): 057801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171905>

基于高精细度光腔锁频激光的分子吸收光谱测量

Measurement of molecular absorption spectrum with a laser locked on a high–finesse cavity  
物理学报. 2018, 67(10): 104206 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172532>

基于TDLAS技术的水汽低温吸收光谱参数测量

Measuring spectral parameters of water vapor at low temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy  
物理学报. 2017, 66(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.204204>

# 基于波长调制-直接吸收光谱方法的 CO 分子 1567 nm 处谱线参数高精度标定\*

王振 杜艳君 丁艳军 彭志敏†

(清华大学能源与动力工程系, 电力系统与发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

(2019 年 12 月 9 日收到; 2019 年 12 月 19 日收到修改稿)

直接吸收光谱 (DAS) 可直接测量分子吸收率函数, 并通过拟合吸收率函数确定待测气体参数. 波长调制-直接吸收光谱 (WM-DAS) 在 DAS 基础上, 结合了波长调制光谱 (WMS) 中谐波分析思想, 利用傅里叶变换复现吸收率函数, 可有效提高吸收率函数的测量精度. 本文利用 WM-DAS 方法结合长光程气体吸收池, 在室温低压条件下, 对 CO 分子 1567 nm 处 R5—R11 近红外弱吸收谱线吸收率函数进行了精确复现, 其拟合残差标准差低至  $3 \times 10^{-5}$ , 随后根据测得的吸收率函数对谱线的碰撞展宽、Dicke 收敛以及速度依赖的碰撞展宽系数等光谱参数进行了高精度标定, 并将其与高灵敏度的连续波腔衰荡光谱 (CW-CRDS) 测量结果进行了比较, 实验结果表明该方法与 CW-CRDS 测量结果具有高度一致性, 更具有系统简单、测量速度快、对环境要求低等优点.

**关键词:** 波长调制-直接吸收光谱, 腔衰荡光谱, 吸收率函数, 碰撞展宽系数, Dicke 收敛系数

**PACS:** 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191865

## 1 引言

气体分子吸收谱线的物理常数 (如碰撞展宽系数<sup>[1]</sup>, 线强度<sup>[2]</sup>等) 是测量气体浓度、温度等不可或缺的参数, 它可通过拟合测得的分子吸收率函数得到, 因此, 吸收率函数的测量精度决定了谱线物理常数的标定精度. 目前, 常用的气体分子吸收率函数测量方法主要有傅里叶变换红外吸收光谱<sup>[3,4]</sup>和可调谐激光二极管吸收光谱 (TDLAS)<sup>[5-7]</sup>, 其中 TDLAS 采用窄带激光扫描分子吸收谱线, 具有波长选择性强、测量速度快、灵敏度高优点. TDLAS 中常用的直接吸收光谱 (DAS)<sup>[8-11]</sup>可直接测量吸收率函数, 通过拟合吸收率函数确定待测气体参数或谱线光谱常数, 其物理概念清晰、操作简单, 在强吸收谱线光谱常数标定和气体参数测量

中得到广泛应用.

尽管 DAS 在气体参数测量和谱线参数标定等方面具有操作简单、物理概念清晰等优点, 但诸如“振动噪声”、“暗噪声”、“光噪声”和“比例噪声”等限制了 DAS 测量精度的进一步提高<sup>[12,13]</sup>, 难以用于弱吸收条件 (如气体浓度低、谱线强度弱等) 气体参数或谱线光谱常数的高精度测量. 为此, 科研工作者常采用延长有效吸收光程的方法以提高气体分子对激光的吸收作用<sup>[14-19]</sup>, 进而提高吸收率函数的测量信噪比. 基于几何光学的 Herriott<sup>[14-17]</sup>和 White<sup>[18,19]</sup>等多次反射池通过增加激光反射次数延长吸收光程, 如反射 100 次即可将 10 cm 长吸收池的有效吸收光程提高到 10 m 左右, 在痕量气体监测、弱吸收谱线参数标定等领域得到广泛应用. 与此同时, 为进一步提高吸收率函数的测量精度, 科研工作者进行了诸多研究, 如采用稳定光强

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFC0201104) 和国家自然科学基金 (批准号: 51676105, 11972213, 51906120) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [apspect@tsinghua.edu.cn](mailto:apspect@tsinghua.edu.cn)

的方法以减小光强波动对吸收率函数测量的影响<sup>[20]</sup>, 或采用基于物理光学的腔增强吸收光谱<sup>[21–23]</sup>或连续波腔衰荡光谱 (CW-CRDS)<sup>[24–26]</sup>将有效吸收光程提高到数 km 以上, 但该类方法对环境要求高, 系统操作复杂.

与上述延长吸收光程、稳定光强等研究方法不同, Du 等<sup>[27]</sup>将波长调制光谱 (WMS) 谐波分析思想引入到 DAS 中, 通过傅里叶变换中特征频谱复现分子吸收率函数, 即波长调制-直接吸收光谱法 (WM-DAS). 该方法融合了 DAS (免标定、可测量吸收率函数) 和 WMS (高信噪比、抗干扰能力强) 的优点, 将吸收率函数测量信噪比提高了约 1 个量级, 其拟合残差标准差低至约  $1 \times 10^{-5}$  量级<sup>[28,29]</sup>. 该方法可高精度标定分子谱线的光谱常数, 如碰撞展宽系数、温度指数、线强度等, 即使在弱吸收条件下仍能测得吸收率函数的精细结构, 可实现高精度的 Rautian<sup>[30]</sup> 和 Galatry<sup>[31]</sup> 线型函数中的 Dicke 收敛系数、Speed-dependent Voigt<sup>[32]</sup> 线型函数中的速度依赖的碰撞展宽系数等参数的精确测量.

考虑到 WM-DAS 的优点, 本文利用高信噪比的 WM-DAS 方法结合长光程 Herriott 池, 在室温低压条件下, 对 CO 分子 1567 nm 处 R5—R11 近红外弱吸收谱线 (约  $2 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2})$ ) 的吸收率函数进行了高精度复现, 同时根据测得的吸收率函数标定了谱线碰撞展宽、Dicke 收敛和速度依赖的碰撞展宽等系数, 并将测量的吸收率函数、标定的光谱参数及其不确定度与高灵敏度的 CW-CRDS 测量结果进行了比较.

## 2 实验系统

实验系统如图 1 所示, 虚线方框内为 WM-DAS<sup>[27–29]</sup> 系统, 其他部分与 CW-CRDS<sup>[24–26]</sup> 系统共用. 两系统的气体池通过聚四氟管线联通, 待测气体经过干燥和过滤后进入气体池中, 两气体池内的气体压力、温度、浓度均相同. 两系统共用一个中心波长 1567 nm 的分布反馈半导体激光器 (电流、温度调谐范围分别为 18–100 mA, 10–40 °C, 功率约 7 mW), 激光束通过光隔离器以减少对激光器的光反馈. 输出激光分为两束, 一束通过声光调制器进入衰荡腔, 另一束进入 Herriott 池<sup>[14–17]</sup>, 并通过程序控制激光控制器的外调制开关, 以实现 WM-DAS 和 CW-CRDS 分时测量. 激光绝对

波长和相对波长分别采用波长计 (Bristol 671A) 和干涉仪 (Thorlabs, 自由光谱区 30 GHz) 进行标定. Herriott 池由一对间隔约 1 m、曲率半径 2 m 的镀银反射镜 (反射率约 98%) 组成, 总光程约为 120 m. 激光光束在 Herriott 池内经过多次反射后由入射孔出射, 经探测器接收并通过高速采集卡采集.

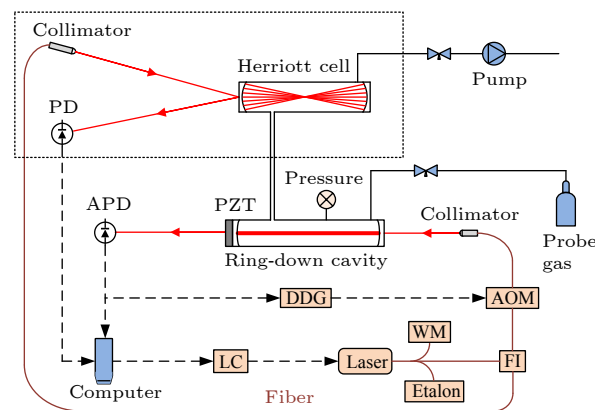


图 1 WM-DAS 与 CW-CRDS 的系统原理图 (LC, 激光电流和温度控制器; FI, 光纤隔离器; AOM, 声光调制器; APD, 雪崩光电二极管; PD, 光电二极管; DDG, 数字延迟发生器; PZT, 压电换能器; WM, 波长计)

Fig. 1. System schematic diagram of WM-DAS and CW-CRDS. LC, laser current and temperature controller; FI, fiber isolator; AOM, acousto-optic modulator; APD, avalanche photodiode; PD, photodiode; DDG, digital delay generator; PZT, piezoelectric transducer; WM, wavelength meter.

衰荡腔 (腔长约 0.5 m) 由一对高反射率 (反射率高于 99.99%) 镜片组成. 通过 PZT 扫描腔长, 使腔长扫描范围大于一个自由光谱区, 以确保任意波长的激光均可耦合进腔内. 腔另一端的出射光由光电探测器接收, 当探测器达到预设触发电平时, 由数字延迟发生器发送脉冲信号, 使声光调制器失去能量, 从而关闭进入腔内的激光以形成单指数衰减信号. 采用高速数据采集卡同时采集脉冲信号和单指数衰减信号, 并利用计算机对实验数据实时处理, 快速拟合<sup>[24]</sup>得到衰荡时间. 采用步进式扫描激光电流来改变激光波长, 从而得到随波长改变的衰荡时间  $\tau(\nu)$ , 采集多个扫描周期并平均以提高信噪比. 随后, 通过公式  $1/(c\tau(\nu)) = \kappa(\nu) + \kappa_0$  将衰荡时间  $\tau(\nu)$  转换为吸收系数  $\kappa(\nu)$ , 其中  $c$  为光速,  $\kappa_0$  表示镜面反射率、散射、吸收等导致的损耗<sup>[24–26]</sup>, 再对  $1/(c\tau(\nu))$  拟合即可得到谱线参数.

### 3 波长调制-直接吸收光谱

WM-DAS 考虑了激光输出光强和波长的非线性, 建立了激光波长与光强之间的关系<sup>[27]</sup>. 在 WM-DAS 方法中, 定义  $x = \cos(\omega t + \eta)$ , 其中  $t$  为扫描时间,  $\omega$  为正弦调制信号的角频率,  $\eta$  为基频初始相位角, 激光光强  $I$  和激光波长  $\nu$  可表示为

$$I(x) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cdot \cos[k \cdot (\arccos x \pm \eta)] \pm \sum_{k=0}^{\infty} B_k \cdot \sin[k \cdot (\arccos x \pm \eta)], \quad (1)$$

$$\nu(x) = \nu_0 + a_1 x + a_2 \left[ (2x^2 - 1) \cos \varphi_2 \pm 2x \sin \varphi_2 \sqrt{1 - x^2} \right], \quad (2)$$

式中,  $\nu_0$  为激光中心波长,  $a_1$  和  $a_2$  为调制深度,  $A_k$  和  $B_k$  是  $k$  次特征频率的傅里叶系数的实部和虚部. 根据 (1) 和 (2) 式可重构出光强  $I$  与波长  $\nu$  的关系, 其中‘-’和‘+’分别代表光强上升沿和下降沿. 根据 Beer-Lambert 定律可得到吸收率函数如下<sup>[27-29]</sup>:

$$\alpha(\nu) = -\ln \left( \frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} \right) = PS(T)XL\varphi(\nu), \quad (3)$$

式中,  $I_t(\nu)$  和  $I_0(\nu)$  分别为重构的透射光强和入射光强.  $P$  (atm) 为气体压力 ( $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ),  $S$  ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ ) 为谱线强度,  $T$  (K) 为气体温度,  $X$  为气体摩尔分数,  $L$  (cm) 为光程,  $\varphi(\nu)$  (cm) 为线型函数, 可以用 Voigt<sup>[27-30]</sup>, Rautian<sup>[31]</sup>, Galatry<sup>[32]</sup>, Speed-dependent Voigt<sup>[33,34]</sup> 等线型来描述.

其中 Voigt 线型 (VP) 可以表示为<sup>[27-30]</sup>

$$\varphi_V(x, y) = \text{ARe} [W(x, y)], \quad (4)$$

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{x + iy - t} dt, \quad (5)$$

式中  $W(x, y)$  为误差函数<sup>[33]</sup>,  $A = \sqrt{\ln 2/\pi}/\gamma_D$ ,  $y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_c}{\gamma_D}$ ,  $x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}$ . 这里,  $\gamma_c = \gamma_s p_1 + \gamma_0 p_2$ , 其中  $\gamma_s$  是待测气体分子的自身碰撞展宽系数,  $\gamma_0$  是背景气体分子对待测气体分子的碰撞展宽系数,  $p_1$  是待测气体分压,  $p_2$  是背景气压;  $\gamma_D$  是多普勒半宽,  $\gamma_D = 3.581 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M}$ , 其

中  $M$  是相对分子质量,  $T$  为气体温度. 当背景气体的分子质量大于待测气体分子质量时,  $\varphi(\nu)$  可采用 Rautian 线型 (RP) 描述<sup>[31]</sup>:

$$\varphi_R(x, y, z) = \text{ARe} \left[ \frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi} z W(x, y + z)} \right], \quad (6)$$

式中  $z = \sqrt{\ln 2} \frac{\beta_0 p_2}{\gamma_D}$ ,  $\beta = \beta_0 p_2$ . 这里,  $\beta_0 (\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$  代表碰撞导致的收窄系数 (Dicke 收敛系数). 当背景气体的分子质量小于待测气体分子质量时,  $\varphi(\nu)$  可采用 Galatry 线型 (GP) 描述<sup>[32]</sup>:

$$\varphi_G(x, y, z) = \text{ARe} \left[ \int_0^{+\infty} \exp \left( -ixt - yt - \frac{zt - 1 + e^{-zt}}{2z^2} \right) dt \right]. \quad (7)$$

与 GP 和 RP 相比, Speed-dependent Voigt 线型 (SDVP)<sup>[33,34]</sup> 的精度更高, 其表达式为

$$\varphi_{SDV}(z_-, z_+) = \text{ARe} [w(iz_-) - w(iz_+)], \quad (8)$$

式中  $w(z)$  和  $z_{\pm}$  表达式如下:

$$w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt, \quad (9)$$

$$z_{\pm} = \pm \sqrt{\delta} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta + i\chi \frac{1}{\sqrt{2}\eta}, \quad (10)$$

$$\eta = \sqrt{\sqrt{(\theta + \chi)^2 + \chi^2} + \theta + \delta}, \quad (11)$$

其中,  $\theta = \frac{\gamma_c}{\gamma_2} - 1.5$ ,  $\chi = \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_2}$ ,  $\delta = \frac{1}{4 \ln 2} \left( \frac{\gamma_D}{\gamma_2} \right)^2$ .  $\gamma_2$  代表速度依赖的碰撞展宽, 若  $\gamma_2$  趋近于 0, 则 SDVP 可简化为 VP. 测量光谱的信噪比 (SNR) 定义为  $\alpha_{\max}/\sigma_{SD}$ , 即吸收率函数峰值  $\alpha_{\max}$  与其拟合残差 (Res) 标准差 (SD)  $\sigma_{SD}$  的比值.

### 4 实验结果与分析

实验中采用 WM-DAS 对 CO 分子 1567 nm 附近的 R5—R11 谱线进行了测量. Herriott 池有效光程 120 m, 气体温度、压力和 CO 浓度分别为 288 K, 18 kPa 和 0.1% (背景气  $N_2$ ). 激光扫描频率、扫描范围分别为 1 kHz,  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ , 单次实验共采集 100 个正弦波周期 (用时 0.1 s), 同时采集相应的干涉仪信号 (●) 进行激光波长标定, 如图 2 所示, 其中蓝色曲线为透射光强信号, 红色曲线为波长标定结果. 蕴含气体吸收率函数信息的透射光强信号傅里叶系数为  $A_k$  和  $B_k$ , 将  $A_k$  和  $B_k$  及通过

干涉仪标定的激光波长系数  $a_1$ ,  $a_2$  和  $\eta$  等参数代入 (1)—(3) 式中即可复现吸收率函数。

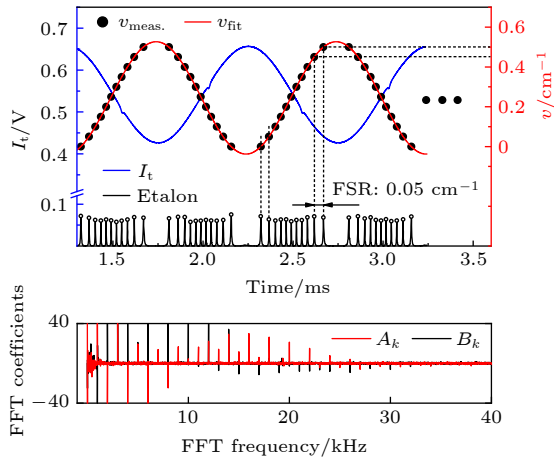


图 2 测量的 100 个正弦波周期的激光光强及激光相对波长标定结果 (FSR 为自由光谱范围), 以及蕴含气体吸收率函数信息的透射光强傅里叶变换 (FFT) 系数  
Fig. 2. Measured transmitted intensities of 100 periods of sinusoidal waves and fitted frequency (FSR, free spectral range), and fast Fourier transform (FFT) coefficients  $A_k$  and  $B_k$  of transmitted light intensity.

图 3(a) 展示了 WM-DAS 方法对 R10 谱线的测量结果, 为便于与 CW-CRDS 比较, 将 WM-DAS 所测吸收率 ( $\alpha$ ) 转换为吸收系数 ( $\kappa$ ). CW-CRDS 方法采用步进式扫描激光波长, 间隔约  $0.002 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围约  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ , 共扫描 100 次, 用时约 20 min. 图 3(b) 展示了 CW-CRDS 测量结果, 由于测量的吸收系数仅与衰荡时间相关而与光强无关 [24–26], 残差波动小, 测量数据更加平滑, 可以清晰看出 VP 拟合残差中“w”形的精细结构, 其原因在于 VP 未考虑 Dicke 收敛效应 [31,32], 观察到该精细结构也说明了 CW-CRDS 具有很高的灵敏度. 与此相比, WM-DAS 通过提取周期性正弦信号的整数倍特征频谱来复现气体吸收光谱, 可有效减小或消除振动、电磁等多种噪声干扰 [12,13], VP 拟合残差中也可清晰地观察到“w”形的精细结构, 这验证了本文 WM-DAS 测量结果与 CW-CRDS 相一致. 与 VP 不同, RP 考虑了 Dicke 收敛效应, 拟合时可以消除“w”形残差. 从 RP 拟合结果可知, WM-DAS 和 CW-CRDS 两种方法测得的吸收率函数拟合残差标准差相差约 2.5 倍, 相应的 SNR( $1\sigma$ ) 相差约 2.5 倍, 但 WM-DAS 的测量时间 (0.1 s) 远小于 CW-CRDS (20 min), 在大量的谱线参数标定以及工业现场的气体快速监测中更有优势.

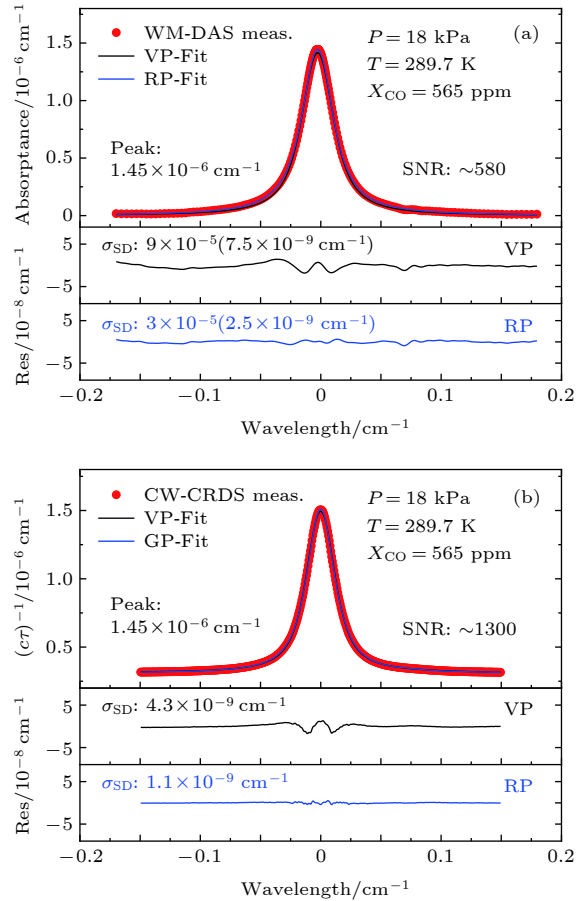


图 3 测量的 CO 光谱及其最佳 Voigt 和 Rautian 线型拟合结果 ( $X_{\text{CO}}$ ,  $c$ ,  $\tau$  和  $\sigma_{\text{SD}}$  分别为 CO 浓度、光速、衰荡时间和残差的标准差) (a) WM-DAS; (b) CW-CRDS  
Fig. 3. Measured absorption function of CO and the best fits of Voigt and Rautian profile ( $X_{\text{CO}}$ ,  $c$ ,  $\tau$ , and  $\sigma_{\text{SD}}$  represent the CO concentration, light velocity, ring down time and standard deviation of the residual, respectively): (a) WM-DAS; (b) CW-CRDS.

为了进一步验证 WM-DAS 的测量精度, 利用该方法对不同压力下 CO 分子 R5—R11 谱线的光谱参数进行了测量, 并与 CW-CRDS 测量结果进行对比, 其中, 碰撞展宽 ( $\gamma_c$ ) 及速度依赖的碰撞展宽 ( $\gamma_2$ ) 选用 SDVP [33,34] 的拟合结果, Dicke 收敛 ( $\beta$ ) 选用 RP [31,32] 的拟合结果. 气体温度为 288 K, 温度波动小于 0.3 K, CO 浓度为 0.5% (背景气为  $\text{N}_2$ ), 压力范围 1—25 kPa. 图 4(a) 和图 4(b) 给出了不同压力下, 两种方法对 CO 分子 R10 谱线的  $\gamma_c$  及  $\gamma_2$  和  $\beta$  测量结果, 测量数据的拟合线性度分别达到 0.9998 ( $\gamma_c$ ) 和 0.98 ( $\gamma_2$  和  $\beta$ ), 这说明两方法测量数据有较好的一致性. 在上述参数中,  $\beta$  和  $\gamma_2$  数值远小于碰撞展宽  $\gamma_c$ , 对光谱信噪比有较高的要求, 因而其测量误差略大于  $\gamma_c$ . 事实上, 虽然 WM-DAS 的 SNR 低于 CW-CRDS 的 SNR, 但是

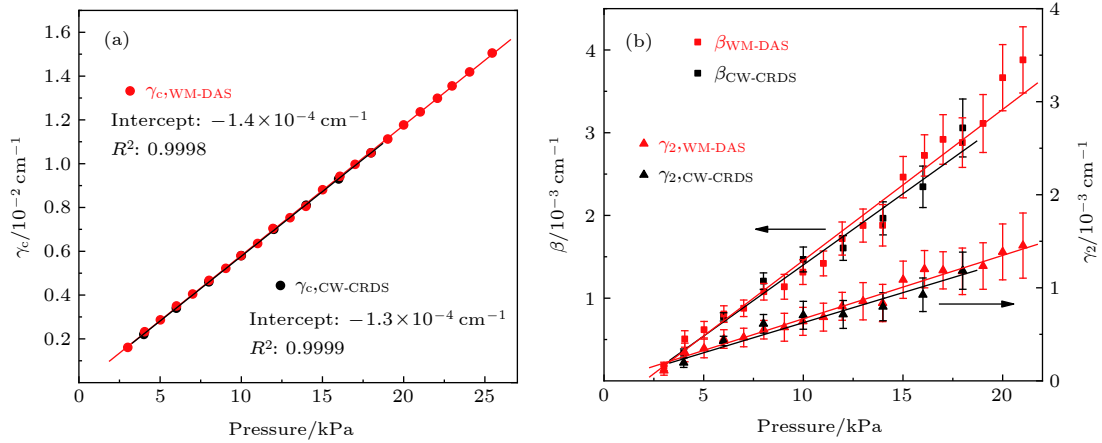


图 4 不同压力下测得的光谱参数 (WM-DAS 为红色, CW-CRDS 为黑色) (a)  $\gamma_c$  (圆); (b)  $\beta$  (正方形),  $\gamma_2$  (三角)

Fig. 4. Measured spectral parameters for various pressures (WM-DAS (red), CW-CRDS (black)): (a)  $\gamma_c$  (dot); (b)  $\beta$  (square),  $\gamma_2$  (triangle).

表 1 WM-DAS 和 CW-CRDS 测量的光谱参数及其不确定度  
Table 1. Measured spectroscopic parameters and uncertainties.

$\nu_0/\text{cm}^{-1}$	Transition	$E''/\text{cm}^{-1}$	$\phi$	$\gamma_0(T_0)/10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$			$\beta_0(T_0)/10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$		$\gamma_2(T_0)/10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	
				CRDS	WM	HT	CRDS	WM	CRDS	WM
6371.299	R5	57.670	VP	6.26 <sup>b</sup>	6.23 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—
			GP	6.43 <sup>b</sup>	6.48 <sup>b</sup>	6.29 <sup>a</sup>	2.84 <sup>c</sup>	2.90 <sup>d</sup>	—	—
			RP	6.47 <sup>b</sup>	6.50 <sup>b</sup>	—	2.57 <sup>c</sup>	2.67 <sup>d</sup>	—	—
			SDVP	6.50 <sup>b</sup>	6.55 <sup>b</sup>	—	—	—	0.87 <sup>c</sup>	0.77 <sup>d</sup>
6374.406	R6	80.735	VP	6.10 <sup>b</sup>	6.08 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—
			GP	6.20 <sup>b</sup>	6.30 <sup>b</sup>	6.12 <sup>a</sup>	2.65 <sup>c</sup>	2.71 <sup>d</sup>	—	—
			RP	6.25 <sup>b</sup>	6.30 <sup>b</sup>	—	2.38 <sup>c</sup>	2.46 <sup>d</sup>	—	—
			SDVP	6.26 <sup>b</sup>	6.36 <sup>b</sup>	—	—	—	0.69 <sup>c</sup>	0.73 <sup>d</sup>
6377.407	R7	107.642	VP	5.97 <sup>b</sup>	5.94 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—
			GP	6.07 <sup>b</sup>	6.12 <sup>b</sup>	5.99 <sup>a</sup>	2.22 <sup>c</sup>	2.48 <sup>d</sup>	—	—
			RP	6.10 <sup>b</sup>	6.17 <sup>b</sup>	—	2.06 <sup>c</sup>	2.36 <sup>d</sup>	—	—
			SDVP	6.25 <sup>b</sup>	6.24 <sup>b</sup>	—	—	—	0.71 <sup>c</sup>	0.71 <sup>d</sup>
6380.301	R8	138.390	VP	5.89 <sup>b</sup>	5.88 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—
			GP	6.04 <sup>b</sup>	6.02 <sup>b</sup>	5.89 <sup>a</sup>	2.20 <sup>c</sup>	2.27 <sup>d</sup>	—	—
			RP	6.06 <sup>b</sup>	6.09 <sup>b</sup>	—	2.14 <sup>c</sup>	2.14 <sup>d</sup>	—	—
			SDVP	6.11 <sup>b</sup>	6.15 <sup>b</sup>	—	—	—	0.70 <sup>c</sup>	0.64 <sup>d</sup>
6383.090	R9	172.978	VP	5.80 <sup>b</sup>	5.78 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—
			GP	5.91 <sup>b</sup>	6.03 <sup>b</sup>	5.80 <sup>a</sup>	2.08 <sup>c</sup>	2.11 <sup>d</sup>	—	—
			RP	5.94 <sup>b</sup>	6.03 <sup>b</sup>	—	1.89 <sup>c</sup>	1.85 <sup>d</sup>	—	—
			SDVP	5.97 <sup>b</sup>	6.09 <sup>b</sup>	—	—	—	0.61 <sup>c</sup>	0.63 <sup>d</sup>
6385.771	R10	211.404	VP	5.72 <sup>b</sup>	5.68 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—
			GP	5.91 <sup>b</sup>	5.89 <sup>b</sup>	5.73 <sup>a</sup>	2.27 <sup>c</sup>	2.29 <sup>d</sup>	—	—
			RP	5.92 <sup>b</sup>	5.91 <sup>b</sup>	—	1.98 <sup>c</sup>	1.86 <sup>d</sup>	—	—
			SDVP	5.98 <sup>b</sup>	5.96 <sup>b</sup>	—	—	—	0.62 <sup>c</sup>	0.65 <sup>d</sup>
6388.347	R11	253.667	VP	5.62 <sup>b</sup>	5.58 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—
			GP	5.91 <sup>b</sup>	5.80 <sup>b</sup>	5.67 <sup>a</sup>	2.62 <sup>c</sup>	2.21 <sup>d</sup>	—	—
			RP	5.93 <sup>b</sup>	5.82 <sup>b</sup>	—	2.15 <sup>c</sup>	2.00 <sup>d</sup>	—	—
			SDVP	5.95 <sup>b</sup>	5.89 <sup>b</sup>	—	—	—	0.77 <sup>c</sup>	0.67 <sup>d</sup>

注: WM代表WM-DAS, HT表示HITRAN<sup>[36]</sup>;<sup>a</sup>表示相同温度( $T_0 = 288 \text{ K}$ )下HITRAN的数据, 空气为背景气;<sup>b</sup>不确定度 0—1%;<sup>c</sup>不确定度 5%—15%;<sup>d</sup>不确定度 10%—20%.

WM-DAS 测量速度更快测量点更多, 每个测量点仅需 1 s (信号采集和数据处理), 测量过程受环境温度、气压波动影响更小, 因而  $\beta$  和  $\gamma_2$  的线性拟合结果与 CW-CRDS 相一致.

表 1 列出了 WM-DAS 和 CW-CRDS 两种方法采用四种线型 (VP, GP, RP, SDVP) 拟合得到的碰撞展宽系数  $\gamma_0(T_0)$ , Dicke 收敛系数  $\beta_0(T_0)$  和速度依赖的碰撞展宽系数  $\gamma_2(T_0)$ . 测量不确定度主要来源于气体温度 ( $< 0.2$  K)、压力 ( $< 30$  Pa)、浓度 ( $< 50$  ppm) 以及吸收率函数拟合误差, 经计算得到  $\gamma_0(T_0)$  总的不确定度范围约为 0—1% (CW-CRDS) 和 0—1.5% (WM-DAS). 其中, 两种方法采用 VP 拟合的  $\gamma_0(T_0)$  的相对误差均不超过 1%, 采用精度更高的 RP/GP/SDVP 拟合的  $\gamma_0(T_0)$  的相对误差仅略大于 1%, 主要是由 Dicke 收敛系数及速度依赖的碰撞展宽系数的拟合不确定引起的. 由于  $\beta_0(T_0)$  和  $\gamma_2(T_0)$  值比  $\gamma_0(T_0)$  小, 对光谱信噪比要求更高, 因此 CW-CRDS 测得的  $\beta_0(T_0)$  和  $\gamma_2(T_0)$  的不确定度范围为 5%—15%, 与文献 [35] 的测量结果 0.7%—14% 相接近. 相比之下, WM-DAS 通过提取特征频率复原吸收率函数, 并通过快速测量大量的数据点来降低不确定度,  $\beta_0(T_0)$  和  $\gamma_2(T_0)$  不确定度范围达到 10%—20%.

为了进一步评价 WM-DAS 和 CW-CRDS 两种方法的测量下限, 在相同条件下, 分别对 WM-DAS 和 CW-CRDS 进行了 Allan 方差 [37] 分析, 实验结果如图 5 所示. 其中 CW-CRDS 采用固定中心波长的测量方式, 积分时间约 25 s 时 (固定波长下的衰荡时间采集速度约为 0.01 s, 25 s 相当于平均 2500 次), 基于 CW-CRDS 的 CO 检测限可到

30 ppb (1 ppb = 1  $\mu\text{g/L}$ ), 这与文献 [38] 检测限相一致, 这验证了本文 CW-CRDS 测量结果的可靠性. 与此相比, 积分时间约 100 s 时, 基于 WM-DAS 的 CO 检测限可到 80 ppb, 略高于 CW-CRDS, 对应的吸收系数约  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ .

## 5 结 论

本文利用免标定、高信噪比的 WM-DAS 方法结合长光程 Herriott 池, 在低压常温条件下, 对 CO 分子 1567 nm 附近 7 条近红外弱吸收谱线 (R5—R11) 的吸收率函数进行了测量, 光谱拟合残差标准差低至  $3 \times 10^{-5}$ . 随后, 采用不同的线型函数对测得的吸收率函数进行拟合得到了谱线光谱参数及其测量不确定度, 并将其与高灵敏度的 CW-CRDS 测量结果进行比较. 实验结果表明: CW-CRDS 方法测得的吸收率函数信噪比约为长光程 WM-DAS 方法的 2.5 倍, 两种方法测得的谱线物理参数具有高度一致性, 其中 VP 线型拟合的碰撞展宽系数的相对误差小于 1%. 与此同时, 基于 WM-DAS 方法的 CO 的检测限达到 80 ppb, 对应的吸收系数低至  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ , 略高于 CW-CRDS 方法, 但其测量速度更快, 并且具有系统简单、成本低、可长期稳定运行的优点, 预期可为弱吸收谱线的测量提供新的测量方法.

## 参考文献

- [1] Devi V M, Benner D C, Smith M A H, Mantz A W, Sung K, Brown L R, Predoi-Cross A 2012 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **113** 1013
- [2] Campargue A, Karlovets E V, Kassi S 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **154** 113
- [3] Brandstetter M, Genner A, Schwarzer C, Mujagic E, Strasser G, Lendl B 2014 *Opt. Express* **22** 2656
- [4] Meek A S, Poisson A, Guelachvili G, Hansch W T, Picqué N 2014 *Appl. Phys. B* **114** 573
- [5] Adámek P, Olejníček J, Čada M, Kment Š, Hubička Z 2013 *Opt. Lett.* **38** 2428
- [6] Goldenstein C S, Spearrin R M, Jeffries J B, Hanson R K 2017 *Prog. Energy Combust. Sci.* **60** 132
- [7] Witzel O, Klein A, Meffert C, Schulz C, Kaiser S A, Ebert V 2015 *Proc. Combust. Inst.* **35** 3653
- [8] Peng Z M, Du Y J, Ding Y J 2020 *Sensors* **20** 616
- [9] McManus J B, Zahniser M S, Nelson D D, Shorter J H, Herndon S C, Jervis D, Agnese M, McGovern R, Yacovitch T I, Roscioli J R 2015 *Appl. Phys. B* **119** 203
- [10] He D, Peng Z M, Ding Y J 2019 *Combust. Flame* **207** 222
- [11] Pogány A, Klein A, Ebert V 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **165** 108

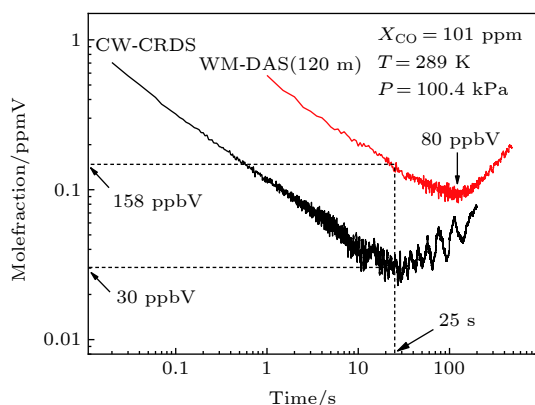


图 5 两种方法测量的 Allan 方差

Fig. 5. Allan variance measured by the two methods.

- [12] Witzel O, Klein A, Meffert C, Wagner S, Kaiser S, Schulz C, Ebert V 2013 *Opt. Express* **21** 19951
- [13] Hanson R K 2011 *Proc. Combust. Inst.* **33** 1
- [14] Engel G S, Moyer E J 2007 *Opt. Lett.* **32** 704
- [15] Dahlen D, Wilcox R, Leemans W 2017 *Appl. Opt.* **52** 267
- [16] Tarsitano C G, Webster C R 2007 *Appl. Opt.* **46** 6923
- [17] McManus J B, Zahniser M S, Nelson D D, Shorter J H, Herndon S, Wood E 2010 *Opt. Eng.* **49** 111124
- [18] Regalia L, Oudot C, Thomas X, Von der Heyden P, Decatoire D 2010 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **111** 826
- [19] Nahar N K, Rojas R G 2009 *Appl. Opt.* **48** 3921
- [20] Zhao G, Tan W, Jia M Y, Hou J J, Ma W G, Dong L, Zhang L, Feng X X, Wu X C, Yin W B, Xiao L T, Axner O, Jia S T 2016 *Sensors* **16** 1544
- [21] Zhao W, Gao X, Chen W, Zhang W, Huang T, Wu T, Cha H 2007 *Appl. Phys. B* **86** 353
- [22] Zheng K Y, Zheng C T, He Q X, Yao D, Hu L, Zhang Y, Wang Y D, Tittel F K 2018 *Opt. Express* **26** 26205
- [23] Li Z B, Ma H L, Cao Z S, Sun M G, Huang Y B, Zhu W Y, Liu Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 053301 (in Chinese) [李志彬, 马洪亮, 曹政松, 孙明国, 黄印博, 朱文越, 刘强 2016 物理学报 **65** 053301]
- [24] Mazurenka M, Wada R, Shillings A J L, Butler T J A, Beames J M, Orr-Ewing A J 2005 *Appl. Phys. B* **81** 135
- [25] Morville J, Romanini D, Kachanov A A, Chenevier M 2004 *Appl. Phys. B* **78** 465
- [26] Long D A, Fleisher A J, Liu Q, Hodges J T 2016 *Opt. Lett.* **41** 1612
- [27] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2018 *Opt. Express* **26** 9263
- [28] Li J D, Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2019 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **224** 197
- [29] Peng Z M, Du Y J, Ding Y J 2020 *Sensors* **20** 681
- [30] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2020 *Opt. Express* **28** 3482
- [31] Kassi S, Karlovets E V, Tashkun S A, Perevalov V I, Campargue A 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **187** 414
- [32] Goldenstein C S, Hanson R K 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **152** 127
- [33] Schreier F 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **187** 44
- [34] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2018 *Opt. Express* **26** 29550
- [35] Kowzan G, Stec K, Zaborowski M, Wójtewicz S, Cygan A, Lisak D, Masłowski P, Trawiński R S 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **191** 46
- [36] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **203** 3
- [37] Allan D W 1966 *Proc. IEEE* **54** 221
- [38] Mondelain D, Sala T, Kassi S, Romanini D, Marangoni M, Campargue A 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **154** 35

# High precision calibration of spectral parameters of CO at 1567 nm based on wavelength modulation-direct absorption spectroscopy\*

Wang Zhen   Du Yan-Jun   Ding Yan-Jun   Peng Zhi-Min<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

( Received 9 December 2019; revised manuscript received 19 December 2019 )

## Abstract

Direct absorption spectrum (DAS) can be used to measure the molecular absorptivity function and determine the spectral parameters of the gas by fitting the measured absorptivity function. Wavelength modulation-direct absorption spectroscopy (WM-DAS) is based on DAS and combines with the idea of harmonic analysis in wavelength modulation spectrum (WMS). The measurement accuracy of absorptivity function can be effectively improved by using Fourier transform. In this paper, the absorptivity function of CO R5–R11 near infrared weak absorption line at 1567 nm is accurately reproduced by using the WM-DAS method combined with long optical path gas absorption cell at room temperature and low pressure. The standard deviation of the fitting residual reaches  $3 \times 10^{-5}$ , and then the spectral parameters such as collision broadening, Dicke narrowing and speed-dependent collision broadening coefficients are measured in high precision.

These parameters are compared with the results from the high sensitivity continuous wave cavity ring down spectroscopy (CW-CRDS). The experimental results show that the signal-to-noise ratio of the absorptivity function measured by CW-CRDS is about 2.5 times that of the long-path WM-DAS, and the measured spectral parameters are highly consistent. The relative errors of the collision broadening coefficients obtained by using the Voigt profiles of the two methods are less than 1%. At the same time, the detection limit of CO at 1567 nm based on the WM-DAS method is about 80 ppb, and the corresponding absorption coefficient is  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ , which is slightly higher than that from the CW-CRDS method. However, the WM-DAS method has the advantages of fast measurement speed, simple system and low cost, and is expected to provide a new method of measuring the weak absorption lines.

**Keywords:** wavelength modulation-direct absorption spectroscopy, cavity ring down spectroscopy, absorptivity function, collision broadening coefficient, Dicke narrowing coefficient

**PACS:** 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191865

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFC0201104) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51676105, 11972213, 51906120).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [apspect@tsinghua.edu.cn](mailto:apspect@tsinghua.edu.cn)