

文章编号: 1001-3806(2012)03-0390-04

波长调制光谱检测下限计算方法的研究

蔡彦 吴尚谦* 伍昂 翟维 董跃辉
(昆明理工大学 理学院, 昆明 650500)

摘要: 在基于波长调制光谱技术的大气痕量气体检测下限计算方法的研究中,全面准确地描述吸收信号及噪声的大小极为重要。为了探讨半导体二极管激光器在进行波长直接调制时伴随产生的残余振幅调制噪声对检测下限的影响,在理论推导中采用了一种同时考虑波长和振幅调制的二次谐波信号分析及提取方法,以二次谐波信号峰谷差值作为系统的检测信号,对可调谐二极管激光器吸收光谱检测系统的信噪比和检测下限进行了理论分析,取得了洛伦兹吸收线型条件下残余振幅调制噪声对系统信噪比和检测下限的影响的精确计算数据。结果表明,在吸收线的线宽较大的检测条件下,残余振幅调制噪声是影响检测下限的重要因素。

关键词: 光谱学; 检测下限; 波长调制光谱; 信噪比; 残余振幅调制

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.03.027

Study on calculation method of detection limit based on wavelength modulation spectroscopy

CAI Yan, WU Shang-qian, WU Ang, ZHAI Wei, DONG Yue-hui

(Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: In the study of calculation method of atmospheric trace gas detection limit based on wavelength modulation spectroscopy, it is extremely important to describe the magnitude of the absorption signal and noise objectively and accurately. In order to study the effect of residual amplitude modulation noise on the detection limit when the wavelength of a semiconductor diode laser is modulated directly, the second harmonic signal analysis and extraction method were used in theoretical derivation taking into account the frequency modulation and amplitude modulation simultaneously. The difference value between the peak and valley of the second harmonic signal was utilized as detection signal. The signal-to-noise ratio (SNR) and detection limit of the tunable diode laser absorption spectroscopy detection system were theoretically analyzed. Under the condition of Lorentzian absorption lineshape, accurate calculation data of the impact of the residual amplitude modulation noise on the SNR and the detection limit were obtained. The results show that the residual amplitude modulation noise is an important factor affecting the detection limit under the condition of large absorption linewidth.

Key words: spectroscopy; detection limit; wavelength modulation spectroscopy; signal-to-noise ratio; residual amplitude modulation

引言

全球工业经济的快速发展,一方面极大地提高了劳动生产率,改善了人类的生活,促进了社会的进步,而另一方面,由此造成的环境污染引发了十分突出的环境安全问题。多数痕量气体污染分子特征谱的吸收率很低,采用传统的低光谱分辨率检测方法难以实现污染气体的痕量检测。近年来,波长调制光谱(wavelength modulation spectroscopy, WMS)技术由于具有高

光谱分辨率、高灵敏度和良好选择性等特点,成为痕量气体快速、在线分析的有效方法之一^[1-2]。

WMS是利用半导体二极管激光器的波长扫描和电流调谐特性对痕量气体进行测量的一种技术。由于二极管激光器的高单色性,因此,可以利用气体分子的一条孤立的吸收谱线对气体的吸收光谱进行检测,从而可方便地从混合气体组分中鉴别出污染气体分子,避免其它气体的干扰。在信号检测方法上,为了降低噪声对检测信号的影响,通常采用二次谐波检测方法^[3]。与直接吸收检测相比,WMS技术得到的是一个直接与检测气体浓度成正比的信号,并可以通过提高调制频率来抑制 $1/f$ 噪声^[4],半导体激光器的输出功率及波长的调谐都可以通过改变其注入电流来实现。

在WMS检测技术中的研究中,如何在增强信号

作者简介:蔡彦(1987-),男,硕士研究生,主要从事激光气体检测的分析研究。

* 通讯联系人。E-mail: wusq@kmust.edu.cn

收稿日期:2011-08-30;收到修改稿日期:2011-10-20

的同时降低系统噪声,进而降低检测下限提高检测灵敏度一直是检测方法研究的主要焦点,这是因为检测系统的信噪比与检测下限密切相关,而信噪比的研究是从检测信号和系统噪声两个方面来进行。在检测信号的研究方面,REID^[3]等人在未考虑半导体激光器残余振幅调制(residual amplitude modulation, RAM)影响的条件下,用提取傅里叶第二谐波成分的方法计算了系统检测信号,在信号的选取上利用了二次谐波信号的峰值,没有考虑谷值对吸收信号的贡献,其在调制幅度 $m=2.2$ 处,得到了最佳检测信号,为波长调制光谱谐波信号检测的研究奠定了理论基础。TU 等人^[5]的研究考虑了谷值对吸收信号的增大作用,即利用二次谐波信号的峰谷差值做为检测信号,得出了当调制幅度 $m=3.1$ 时可取得最佳的检测信号的结论。在系统噪声的研究方面,除考虑热噪声、 $1/f$ 噪声、散粒噪声的影响外。BJORKLUND 等人^[6]为降低低频噪声对系统信噪比的影响而发展了高频频率调制光谱技术,并首次提出了残余振幅调制也是噪声,对信噪比有负面影响的观点。由于采用高频调制,BJORKLUND 在理论推导上给出了调制频率与吸收线宽相当的条件下的近似公式,仅考虑了 +1 项和 -1 项的谐波,而这种方法对调制频率较低的波长调制光谱技术不适用。

为探讨伴随发生的振幅调制对检测下限的影响,提出了一种既能同时考虑波长和振幅调制的二次谐波信号分析及提取方法,同时又能取得所有谐波项的信号计算方法,以二次谐波信号峰谷差值作为系统的检测信号。实施信噪比及检测下限的定量计算时,将 RAM 噪声的影响也考虑在其中。从理论上深入探究 RAM 噪声对信噪比和检测下限的影响。

1 二次谐波信号计算方法

二次谐波信号计算所对应的检测系统如图 1 所示。系统中由温控器将半导体激光器的温度保持一定^[7],把频率调制信号加载到二极管激光器调谐电流上,出射光因而受到电流直接调制,同时产生频率和振幅的变化。激光器受到频率为 ω_m 的信号调制后,出射光的电场可表示为^[5,8-9]:

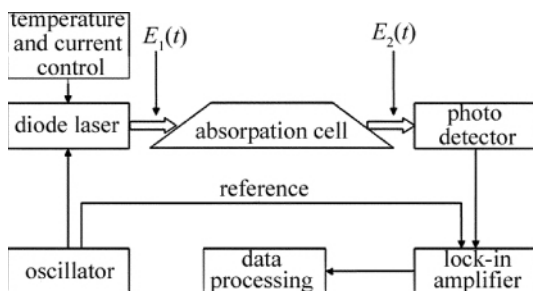


Fig. 1 Foundation structure of a WMS detection system

$$E_1(t) = E_0 [1 + M \sin(\omega_m t + \phi)] \cdot \exp[i\omega_1 t + i\beta \sin(\omega_m t)] \quad (1)$$

式中 E_0 为未调制时的激光光电场, M 为振幅调制系数, ω_1 为激光载波频率, t 为时间, β 为频率调制系数, ϕ 为频率调制(frequency modulation, FM)与幅度调制(amplitude modulation, AM)的相位差。对(1)式用贝塞尔函数进行代换,可表示为:

$$E_1(t) = E_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} r_n(\beta, M, \phi) \exp(i\omega_1 t + in\omega_m t) \quad (2)$$

$$r_n = J_n(\beta) + \frac{M}{2i} e^{i\phi} J_{n-1}(\beta) - \frac{M}{2i} e^{-i\phi} J_{n+1}(\beta) \quad (3)$$

二次谐波成分从光源射出的调制激光光束进入吸收池受到吸收衰减,通过吸收池后的光电场变为:

$$E_2(t) = E_1(t) \cdot T(\omega) \quad (4)$$

式中 $T(\omega) = \exp[-\delta(\omega) - i\varphi(\omega)]$ 为复传输函数(复透光率),其实部 $\delta(\omega)$ 为光学厚度,虚部 $\varphi(\omega)$ 为色散系数^[10]。对于受调制激光的谐波成分,传输函数也可以按谐波成分表示为 $T_n(\omega) = \exp(-\delta_n - i\varphi_n)$ 。将其代入(4)式后得到:

$$E_2(t) = E_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} r_n(\beta, M, \phi) \cdot \exp(i\omega_1 t + in\omega_m t) \exp(-\delta_n - i\varphi_n) \quad (5)$$

从吸收池出射后的激光又入射到光电探测器上进行光电变换,依电场平方率产生的光电流可表示为:

$$i(t) = i_0 \sum_{n, n'=-\infty}^{\infty} r_n r_{n'} \exp[i(n - n')\omega_m t] \cdot \exp(-\delta_n - \delta_{n'}) \exp[-i(\varphi_n - \varphi_{n'})] \quad (6)$$

式中,各物理量的下标 n 中的“ $'$ ”表示共轭。令 $n - n' = 2$ 对(6)式来提取二次谐波成分。此处不考虑 FM 与 AM 的相位差对谐波信号的影响,即取 $\varphi = \pi/2$,不考虑色散的影响,即取 $\exp[-i(\varphi_n - \varphi_{n'})] = 1$,由此就得到了气体吸收的二次谐波成分电流表达式:

$$i_2 = i_0 \exp(i2\omega_m t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} r_{n+1} r_{n-1} \cdot \exp(-\delta_{n+1} - \delta_{n-1}) \quad (7)$$

(7)式即为同时考虑了残余振幅调制影响之后的 WMS 二次谐波电流信号计算公式,取得了所有的谐波项,从而适用于更广泛的激光波长调制范围;式中 $\exp(i2\omega_m t)$ 表示所要提取的谐波次数, δ_n 含有吸收线型函数^[11],考虑压力展宽为主时的气体吸收,即计算中用洛伦兹函数^[3]代入,对于其它方式造成的展宽同样也可以用此方法进行分析。

2 二次谐波吸收信号及信噪比的计算

二次谐波吸收信号中,谐波信号随光学厚度而变化,定义(7)式计算结果的吸收峰值为 i_p ,谷值为 i_v 。 i_p

和 i_v 是相对调制幅度 $\beta \cdot \frac{\omega_m}{\Delta\omega}$ 的函数^[12] 相对调制幅度相当于参考文献[3]中的 m , 当 $\beta \cdot \frac{\omega_m}{\Delta\omega} = 2.2$ 时, 取得最大峰值 i_p 。为了更有效地利用检测到的吸收信号, 这里定义二次谐波信号峰谷差值为系统的检测信号, 即取 $i_s = i_p + i_v$ 。当 $\beta \cdot \frac{\omega_m}{\Delta\omega} = 3.1$ 时, 数值计算得到的 i_s 值最大, 这与参考文献[5]中所得的结果相同。

由于检测信号 i_s 的非解析性, 故对不同光学厚度 δ 条件下的 i_s 进行了计算, 并通过线性拟合得出了 i_s 与 δ 的函数关系, 结果如图 2 所示(光学厚度为无量纲量)。图 2 中同时也给出了 i_p 和 i_v 与光学厚度关系的计算结果。从图 2 中可看出, 同一光学厚度下, 以 i_s 作为检测信号比先前频率调制和传统波长调制光

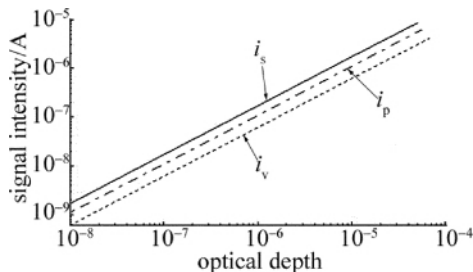


Fig. 2 Fitting chart of the signal intensity and the optical depth

谱技术中以 i_p 为检测信号的数值大, 更有利于提高信噪比。拟合时的相关系数 $R^2 = 1$, 说明检测信号 i_s 与光学厚度 δ 之间呈现非常良好的线性关系。通过线性拟合得到二次谐波检测信号与光学厚度的线性方程为:

$$i_s = 0.1702\delta \tag{8}$$

式中 δ 表示光学厚度, 与(4)式中 T 含有的 $\delta(\omega)$ 相对应。

WMS 痕量气体检测系统中噪声主要有 4 个来源: 探测器散粒噪声、激光过载噪声、热噪声和电流直接调制引起的 RAM 噪声^[13]。此外, 由于激光的相干性在光学系统中还会产生干涉条纹噪声^[14], 但由于干涉条纹噪声具有系统依存性, 在计算中不予考虑。因此, WMS 的痕量气体检测系统的信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 可表示为:

$$R_{SNR} = \frac{\bar{i}_s^2}{\bar{i}_{sn}^2 + \bar{i}_{th}^2 + \bar{i}_{RAM}^2 + \bar{i}_{1/f}^2} \tag{9}$$

式中, \bar{i}_s^2 表示信号均方电流, \bar{i}_{sn}^2 为探测器散粒噪声均方电流, \bar{i}_{th}^2 为热噪声均方电流, \bar{i}_{RAM}^2 为 RAM 噪声均方电流, $\bar{i}_{1/f}^2$ 为 1/f 噪声均方电流, 下标 1/f 表示频率噪声。对于二次谐波检测, (9) 式可展开为:

$$R_{SNR} = \frac{2 \left(\frac{e\eta}{h\nu_0} \right)^2 P_0^2 |i_s|^2}{2e\Delta f \left(\frac{e\eta}{h\nu_0} \right) P_0 + \frac{4k_B T \Delta f}{R_L} + 2\sigma_P^2 \left(\frac{e\eta}{h\nu_0} \right)^2 \left(\frac{M^2}{4} \right)^2 + \frac{\Delta f}{(2\omega_m)^b} \sigma_P^2 \left(\frac{e\eta}{h\nu_0} \right)^2} \tag{10}$$

式中, 分子为信号均方电流, 分母分别对应散粒噪声、热噪声、RAM 噪声和 1/f 噪声均方电流; $h\nu_0$ 为光子能量, η 为探测器的量子效率, Δf 为等效测量带宽, e 为电子电荷量, P_0 为进入吸收池前的激光功率, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为测量绝对温度, R_L 为输入阻抗, 下标 L 表示阻抗等效, 频率指数 b 的通常取值范围为 0.8 ~ 1.5, 典型值为 1, σ_P 为激光功率波动变化率。表 1 中给出了其代表性数值。

取光学厚度为 1.0×10^{-2} , 并将 i_s 及其它参量值 (如表 1 所示) 代入(10)式, 可求出信号均方电流及各种噪声均方电流, 最后得到 R_{SNR} 。

从(10)式可看出, 除热噪声外, 信号及其它噪声的均方电流都随激光功率 P_0 变化。图 3 显示了 R_{SNR} 随激光功率的变化 (R_{SNR} 为无量纲量), 从中可以看到: 一方面 R_{SNR} 随激光功率的增大, R_{SNR} 呈增大趋势; 另一方面, 随着振幅调制系数 M 的增大, R_{SNR} 逐渐变小, 当激光功率取典型值 1mW, 振幅调制系数 $M=0$ 时, 得到

Table 1 Values and units of each parameter in calculation

parameter	value	unit
P_0	0.1 ~ 5	mW
σ_P	$10^{-5} P_0$	mW
η	0.8	
R_L	50	Ω
ω_m	10^4	Hz
Δf	0.1	Hz
T	300	K
ν_0	6666.67	cm^{-1}

$R_{SNR} = 1.021 \times 10^{10}$, 而 M 分别取 0.05, 0.06 和 0.07 时, 得到 R_{SNR} 分别为 8.974×10^9 , 7.942×10^9 和 6.678×10^9 , SNR 相应下降了 12.1%, 22.2% 和 34.6%。与未考虑伴随发生的振幅调制的影响即 $M=0$ 时相比, 信噪比在不同振幅调制程度时都有所下降, 即 RAM 噪声会导致信噪比的下降。

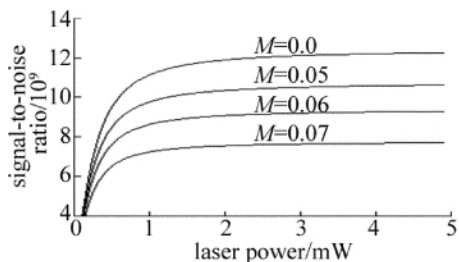


Fig. 3 SNR changing with the laser power and amplitude modulation coefficients

$$\delta_{\min} = \frac{1}{0.1702} \sqrt{\frac{2e\Delta f \left(\frac{e\eta}{h\nu_0}\right) P_0 + \frac{4k_B T \Delta f}{R_L} + 2\sigma_P^2 \left(\frac{e\eta}{h\nu_0}\right)^2 \left(\frac{M^2}{4}\right)^2 + \frac{\Delta f}{(2\omega_m)^6} \sigma_P^2 \left(\frac{e\eta}{h\nu_0}\right)^2}{2\left(\frac{e\eta}{h\nu_0}\right)^2 (P_0)^2} \quad (11)$$

分析上式可知,最小可检测光学厚度 δ_{\min} 随激光功率 P_0 、振幅调制系数 M 等参量变化,计算结果如图 4 所示。由图 4 可看出,随着 P_0 的增大 δ_{\min} 呈减小趋势,当 $M=0$, P_0 分别为 1mW, 1.5mW, 2mW 和 2.5mW 时,得到相应的 δ_{\min} 为 9.898×10^{-8} , 9.629×10^{-8} , 9.519×10^{-8} 和 9.461×10^{-8} ; 并且随着 M 的增大 δ_{\min} 也随之增大,当 P_0 取典型值 1mW, M 分别取 0.05, 0.06 和 0.07 时,通过计算得到 δ_{\min} 逐渐增大,其数值分别为 1.055×10^{-7} , 1.122×10^{-7} 和 1.223×10^{-7} , 相比 $M=0$ 时 δ_{\min} 相应升高了 6.66%, 13.4% 和 23.6%。与未考虑伴随发生的振幅调制的影响即 $M=0$ 时相比,系统检测下限在不同振幅调制程度时都有所上升,即 RAM 噪声会导致检测下限的提高,不利于痕量气体的检测。所以实际应用中,可考虑在探测器可承受的范围内增大激光功率,以降低最小可检测光学厚度 δ_{\min} , 并且 RAM 噪声对 δ_{\min} 的影响很大,在检测中应给予重视。

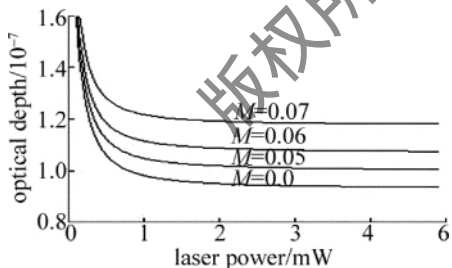


Fig. 4 Optical depth varying with laser power and amplitude modulation coefficients

4 结 论

基于残余振幅调制对痕量气体检测系统的影响建立了一套 WMS 二次谐波信号的分析方法,以二次谐波信号峰谷差值作为系统的检测信号对系统信噪比和检测限进行了系统的研究,详细论述了有振幅调制影响时 WMS 系统检测下限的计算方法。计算结果表明, RAM 噪声对系统的信噪比和检测下限有重要影响,当激光功率为典型值 1mW、振幅调制系数 $M=0$

3 检测下限的计算

通常检测下限是指某一特定气体的可检测极限混合比,在一般性理论研究中,不指定气体种类,因此,在这里定义信噪比等于 1 时的最小可检测光学厚度为系统的检测下限。结合 (8) 式和 (10) 式可得最小可检测光学厚度为:

时得到最小可检测光学厚度为 9.898×10^{-8} , 而 $M=0.07$ 时,最小可检测光学厚度为 1.223×10^{-7} ; 与 $M=0$ 时相比, $M=0.07$ 时,最小可检测光学厚度升高了 23.6%, 可见残余振幅调制的影响不容忽视。文中二次谐波、信噪比和检测下限的计算方法基于提取所有谐波成分而非仅 +1 项和 -1 项谐波,并考虑了传统波长调制光谱技术中未考虑的 RAM 噪声,可更广泛地适用于 WMS 技术对痕量气体二次谐波检测的分析研究,特别是深入探讨并计算了 RAM 噪声对检测系统的重要影响,有助于解决降低噪声、降低检测下限、提高检测灵敏度的研究,为后续痕量气体检测技术的研究提供了理论支持。

参 考 文 献

- [1] CHEN H, ZHOU F X, XU Zh, et al. An integrated control system for carbon monoxide detection, emission and recycling [J]. Laser Technology, 2011, 35(3): 360-363 (in Chinese).
- [2] ZHOU N, LI L S, CAO M D, et al. Development of 1650nm DFB lasers applied in trace methane detection [J]. Laser Technology, 2011, 35(3): 289-292 (in Chinese).
- [3] REID J, LABRIC D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers: comparison of experiment and theory [J]. Applied Physics, 1981, B26(3): 203-210.
- [4] LINS B, ZINN P, ENGELBRECHT R, et al. Simulation based comparison of noise effects in wavelength modulation spectroscopy and direct absorption TDLAS [J]. Applied Physics, 2010, B100(2): 367-376.
- [5] TU X H, LIU W Q, ZHANG Y J, et al. Second-harmonic detection with tunable diode laser absorption spectroscopy of CO and CO₂ at 1.58μm [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(7): 1190-1194 (in Chinese).
- [6] BJORKLUND G C. Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions [J]. Optics Letters, 1980, 5(1): 15-17.
- [7] YUAN J G, ZHAN Ch, LI X G, et al. Accurate controlling system for the output and frequency of laser diodes [J]. Laser Technology, 2006, 30(6): 650-652 (in Chinese).
- [8] BJORKLUND G C, LEVENSON M D. Frequency modulation (FM) spectroscopy: theory of lineshapes and signal-to-noise analysis [J]. Applied Physics, 1983, B32(3): 145-152.

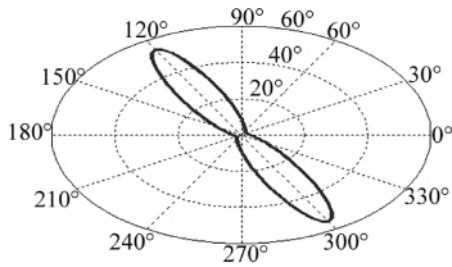


Fig. 8 Peak scattering intensity versus detective orientation

更强的散射光。

当改变接收探测器的探测方向时,通过仿真计算发现散射光峰值功率密度会随着探测角度的增加呈阶梯形变化,如图 9 所示。当探测角度小于某一数值时,散射光峰值功率密度最大并保持不变,随之下降的非常陡峭。在斜程激光散射探测时,光学系统瞄准方向不需要固定于某个特定的位置。

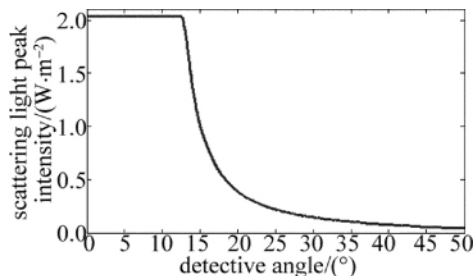


Fig. 9 Peak scattering intensity versus detective angle

4 结 论

基于米氏散射理论,推导出斜程散射光探测模型。通过仿真计算,讨论了改变空中激光照射方向,散射光辐射照度随照射方位、入射角的变化关系。当照射光入射角为 90°时,即近地面传输,最利于地面探测设备

进行离轴探测。从探测设备的角度出发,分析了探测方位与散射光辐射照度的变化关系,探测设备的光学系统瞄准方向在某一范围内改变,不影响探测结果。上述结论对激光侦察告警设备和机载激光照射系统战术训练均有一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] PAN N X, MAO J T, WANG Y Sh. Optics of atmosphere [M]. Beijing: Science Press, 1988: 180-183 (in Chinese).
- [2] SHENG P X, MAO J T, LI J G, et al. Atmospheric physics [M]. Beijing: Beijing University Press, 2003: 26-29 (in Chinese).
- [3] LI J, JIANG H Y, MU X Y, et al. Improvement of algorithm for Mie scattering coefficient [J]. Journal of University of Ji'nan (Science & Technology Edition) 2009, 23(4): 348-350 (in Chinese).
- [4] ZHANG H Y, ZHAO W J, REN D M, et al. Improved algorithm of Mie scattering parameters based on matlab [J]. Journal of Light Scattering 2008, 20(2): 103-107 (in Chinese).
- [5] WANG L F, LIU G B, ZHENG Zh, et al. Onwards continued fraction algorithm for Mie scattering and numerical simulation [J]. Optical Technique 2009, 35(4): 541-543 (in Chinese).
- [6] WANG L F, LI ZH L, CHENG Y G, et al. Analysis of the signals feature corresponding to laser scattering of aerosol [J]. Journal of Light Scattering 2006, 18(4): 351-354 (in Chinese).
- [7] CHENG Y B, SUN X Q, ZHAO M H, et al. Analysis of the signal detection of laser scattering in the air [J]. Laser Technology 2006, 30(3): 277-279 (in Chinese).
- [8] WU J, YANG C P, LIU J B. Theory of light propagation in atmosphere [M]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications Press, 2005: 39 (in Chinese).
- [9] ELTERMAN L. Relationships between vertical attenuation and surface meteorological range [J]. Applied Optics 1970, 9(8): 1804-1810.
- [10] CHEN X H, WEI H L, LÜ W W, et al. Comparison of infrared atmospheric transmittance calculated by CART software with measured values [J]. Laser & Infrared 2009, 39(4): 403-405 (in Chinese).
- [11] WERLE P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors [J]. Spectrochimica Acta 1998, A54(2): 197-236.
- [12] SILVER J A. Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods [J]. Applied Optics 1992, 31(6): 707-717.
- [13] WU Sh Q. Frequency modulation method of diode laser: China, 200810058640. 2 [P]. 2008-11-19 (in Chinese).
- [14] WU Sh Q, KIMISHIMA T, YOSHII Y, et al. Reduction of fringe noise in wavelength modulation spectroscopy using a one-dimensional focal plane array [J]. Optical Review 2002, 9(5): 189-192.

(上接第 393 页)

- [9] WERLE P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors [J]. Spectrochimica Acta 1998, A54(2): 197-236.
- [10] WU Sh Q, KIMISHIMA T, HIROAKI K, et al. Efficient reduction of fringe noise in trace gas detection with diode laser multipass absorption spectroscopy [J]. Japanese Journal of Applied Physics 2000, 39(7): 4034-4040.
- [11] GILLEN J I, MCLNTYRE D H. Simultaneous line center and line-width measurement using dual frequency modulation spectroscopy [J]. Applied Optics 2010, 49(29): 5528-5536.