

高灵敏度快速扫描光腔衰荡光谱方法 探测大气CH₄含量

孙丽琴 陈 兵 阚瑞峰* 李明星 姚 路 魏 敏 何亚柏

中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 搭建了基于近红外连续激光器的高灵敏度快速扫描光腔衰荡光谱仪(SC-CRDS)。通过压电陶瓷(PZT)快速扫描腔长,并用跟踪电路使腔长自动跟踪激光波长变化,实现衰荡光谱的快速测量。利用CH₄在1653.73 nm (6046.95 cm⁻¹)附近的光谱吸收峰,用该装置对CH₄气体含量进行测量。通过测量多个光谱点确定吸收线中心吸收峰值和激光波长,并反馈补偿激光中心波长使其稳定在吸收线,成功解决了由于激光器波长/频率严重漂移导致的不能持续准确测量问题。利用标准浓度的CH₄样品校准其1653.73 nm吸收峰谱线强度。该光腔衰荡光谱仪装置结构简单,性能稳定,CH₄浓度检测限达到1.0×10⁻⁹,可用于长时间监测室外空气中的CH₄浓度。

关键词 光谱学; 高灵敏度光学探测; 光腔衰荡光谱; 空气污染监测; 激光传感器; 甲烷

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0930002

High-Sensitivity Rapidly Swept Cavity Ringdown Spectroscopy for Monitoring Ambient CH₄

Sun Liqin Chen Bing Kan Ruifeng Li Mingxing Yao Lu Wei Min He Yabai

*Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China*

Abstract A rapidly-swept high-sensitivity cavity ringdown spectrometer (SC-CRDS) has been developed based on near-infrared continuous-wave diode lasers. By rapid sweeping/dithering of the ringdown cavity length via a piezo-electric transducer (PZT), in combination with an automatic cavity length tracking circuit to follow laser wavelength changes, fast CRDS measurements are achieved. This system is applied for measurement of CH₄ concentration by detecting its spectroscopic absorption peak around 1653.73 nm (6046.95 cm⁻¹). By measuring multiple spectral points around the absorption peak, both the peak absorption value and corresponding laser wavelength are determined. A feedback control to the laser wavelength helps to stabilize its center wavelength to the absorption peak. Therefore, it successfully solves the problem of strong wavelength drift of the laser in free operation. The line strength of the CH₄ 1653.73 nm absorption feature is calibrated by measuring CH₄ premixture samples with reference concentrations. This simple CRDS system shows stable and reliable performance as well as a CH₄ concentration detection limit of 1.0×10⁻⁹; and it can be applied to monitor CH₄ in ambient air over a long time.

Key words spectroscopy; high-sensitivity optical detection; cavity ringdown spectroscopy; air pollution monitoring; laser sensors; methane

OCIS codes 300.6260; 280.4788; 010.1120; 280.3420; 300.6390

收稿日期: 2015-03-18; 收到修改稿日期: 2015-05-05

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA05040102)、安徽省自然科学基金(1408085MK148)

作者简介: 孙丽琴(1989—),女,硕士研究生,主要从事连续激光光腔衰荡吸收光谱法检测痕量气体方面的研究。

E-mail: lqsun@aiofm.ac.cn

导师简介: 何亚柏(1962—),男,研究员,博士生导师,主要从事激光、非线性光学、高灵敏度光学探测、激光光谱超灵敏气体检测等方面的研究。E-mail: yabaihe@hotmail.com

*通信联系人。E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn

1 引 言

甲烷为易燃、易爆气体,是矿井瓦斯的主要成分(约占83%~89%)^[1]。甲烷在大气中的爆炸浓度下限为4.9%,上限为15.1%^[2]。甲烷是一种重要的温室气体,虽然在空气中含量远远低于CO₂,但其对温室效应的作用是CO₂的22倍^[3],并且CH₄浓度一直在增加。快速、实时、准确检测地面环境空气中的甲烷含量对于分析大气甲烷来源非常必要,能够为大气化学研究提供重要依据。

目前,我国对空气中甲烷监测常用方法有气相色谱法、光学干涉法和吸收光谱法等。其中吸收光谱法具有测量范围广、灵敏度高、操作简单、同时测量不同种类气体及可实时在线测量等特点,成为气体浓度检测的理想方法。国际上测量大气中CH₄浓度的光谱方法主要有可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)^[4-6]、傅里叶变换红外光谱分析技术(FTIR)^[7-9]、光腔衰荡光谱技术(CRDS)^[10-11]等。其中,CRDS作为一种超高灵敏度的吸收光谱检测技术,由一对或多个超高反射率的反射镜组成衰荡腔,光在腔内多次来回反射实现了数千米级的等效吸收长度及超高灵敏度,消除了普通直接吸收方法灵敏度受到吸收光程和光强波动限制的缺点,能够探测到痕量气体样品的微弱吸收,而且装置相对简单,从而被广泛应用于痕量气体的探测与分析^[12-19]。CRDS已有商业化产品,例如Picarro公司投入十多年的时间,开发了G2301等型号的仪器应用于CH₄的检测。与其相比,基于近红外连续激光光源的快速扫描光腔衰荡光谱(SC-CRDS)装置结构简单,成本低,灵敏度能够满足很多测量应用的需求。

本文详细介绍了SC-CRDS装置,通过压电陶瓷(PZT)快速扫描腔长实现光腔衰荡信号。通过测量多个光谱点确定吸收线中心吸收峰值和激光波长。利用改变激光器反馈补偿激光波长跟踪吸收线中心,有效地解决了由于激光器频率大范围漂移带来的长时间测量漂移问题,很好地实现了应用光腔衰荡光谱连续长时间准确探测大气CH₄含量。

2 原理与实验装置

2.1 实验装置

搭建的高灵敏度SC-CRDS测量装置基本结构如图1所示。激光光源采用可调谐外腔半导体激光器(ECDL)(型号TUNICS-T100S-HP)^[20],由计算机软件控制激光器运行。激光输出经过光纤隔离器和聚焦镜后,通过反射镜M1、M2模式耦合入射衰荡腔。衰荡腔的腔长为33 cm,位于衰荡腔两端的高反镜标称反射率为99.998%,空腔衰荡时间为40 μs。输出端腔镜利用压电陶瓷快速扫描改变腔长,实现衰荡腔纵模频率与输入激光频率/波长短暂的匹配。输出的衰荡信号由光电探测器(PD)接收转换成电信号后分成两路,一路通过研发的跟踪电路板实现腔长的小幅度快速调制和对激光波长的自动跟踪,并同时产生矩形波同步信号触发数据采集;另一路进入数据采集卡(12位分辨率,60 MHz最高采样速率)。采集的腔衰荡信号由计算机软件分析得到衰荡速率,并计算出相关的气体浓度。

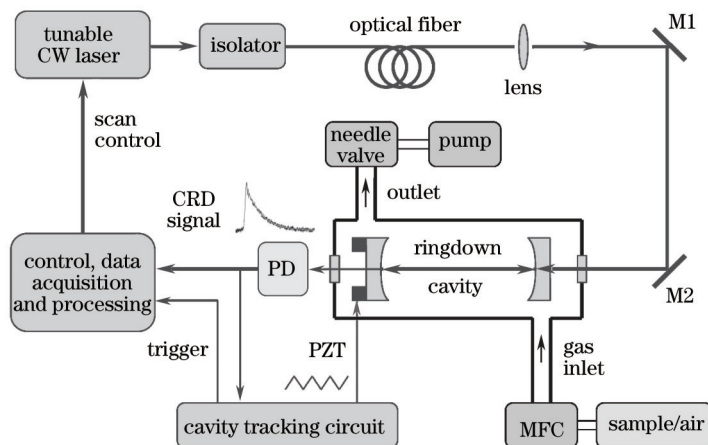


图1 高灵敏度气体探测的SC-CRDS实验装置原理图(MFC: 质量流量控制器)

Fig.1 Schematic of the experimental setup of SC-CRDS for sensitive trace gas detection (MFC: mass flow controller)

2.2 快速腔长扫描腔衰荡光谱原理

当连续激光通过光学共振耦合进入衰荡腔的信号强度达到设定的阈值时,需要切断激光耦合进入衰荡腔,以实现腔内光信号的独立衰减以及对此衰减过程快慢的测量。一般地,切断连续激光光源与衰荡腔的耦合有三种实现方式:1)快速光开关声光调制器(AOM)、电光调制器(EOM)等^[11];2)快速调制激光光源的频率^[10, 21-22];3)快速改变腔长^[10, 23-24]。连续光腔衰荡光谱采用第三种方式实现,使用PZT快速改变腔长 L 实现快速扫描光腔本身纵模谐振频率 ν_m 。当激光光源频率 ν 在 ν_m 扫描范围内,且仅当 $\nu_m \approx \nu$ 时,激光束通过短暂的光学共振耦合进入衰荡腔内并增强,随着腔长继续快速改变,光腔共振状态很快被破坏,从而有效阻止激光进入腔内。在光腔处于非谐振状态时,已进入衰荡腔内的激光继续在两个腔镜之间来回反射,光强由于腔内气体吸收和腔镜反射的损耗而随时间逐渐衰减。探测器会探测到随时间呈指数衰减的腔衰荡信号。当有样品吸收时,衰荡时间会产生变化。衰荡腔样品的吸收系数 $\alpha(\nu)$ 与衰荡时间 $\tau(\nu)$ 的关系为

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c\tau(\nu)} - \frac{1}{c\tau_0}, \quad (1)$$

式中 c 为光速, ν 为激光频率, $\tau(\nu)$ 为腔内有样品气体时的衰荡时间, τ_0 为空腔的衰荡时间($\tau_0 = L/[c(1-R)]$), L 为腔长, R 为腔镜反射率)。

利用快速数据采集卡采集腔衰荡信号,并对指数衰荡信号进行数值分析^[25-26],即可获得时间常数 τ 。采用常用的L-M最小二乘法准确提取衰荡时间 τ 。

2.3 实验方法

根据HITRAN^[27]光谱数据库可知 CH_4 在波长1653.73 nm(频率6046.95 cm^{-1})附近有三条相距非常近的吸收线(表1)。在大气压下由于压力展宽,三条吸收线重合形成一个吸收峰。利用Voigt线型函数,结合HITRAN数据库中谱线的参数来拟合光谱线型,得到样品浓度与吸收谱的关系。同时,谱线在吸收峰处的高度与样品浓度成正比,如(2)式所示。实验中,利用不同浓度的标准 CH_4 气体来标定浓度与吸收峰高度的关系,确保测量浓度值 X 的准确可靠。

$$X = \frac{\alpha(\nu_0)}{PS(T)\Phi(\nu_0)}, \quad (2)$$

式中 $S(T)$ 为谱线的积分线强; $\Phi(\nu_0)$, $\alpha(\nu_0)$ 分别为面积归一化的线型函数和吸收系数在吸收峰频率 ν_0 处的峰值,受温度 T 导致的能级分布和压强 P 导致的压力展宽的影响,洛伦兹线型函数的峰值由线宽^[28]可以计算得到。

表1 HITRAN数据库中 CH_4 在6046.95 cm^{-1} 附近的吸收谱线参数

Table 1 Parameters of CH_4 spectroscopic absorption lines around 6046.95 cm^{-1} in HITRAN database

Frequency / cm^{-1}	Line intensity $S / (\text{cm}^{-1}/\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$	Air-broadened halfwidth $\gamma_{\text{air}} / (\text{cm}^{-1}/\text{atm})$	Self-broadened halfwidth $\gamma_{\text{self}} / (\text{cm}^{-1}/\text{atm})$	Lower state energy E'' / cm^{-1}
6046.9429	8.325×10^{-22}	0.078	0.0641	62.8758
6046.9522	8.325×10^{-22}	0.078	0.0641	62.8768
6046.9635	1.486×10^{-21}	0.078	0.0641	62.8782

吸收峰的面积对拟合的光谱点数不敏感,Long等^[29]扫描一张完整的光谱仅用了11个光谱点。而扫描吸收峰中心附近10个点已足够满足测量吸收峰值及相应的激光器工作电流值的需求。

实验中,通过步进式扫描电流(步长为2 mA,扫描范围为10个电流点)使激光频率在6046.95 cm^{-1} 附近的1.47 GHz范围内进行调谐,测量吸收峰中心附近的光谱分布。然后拟合吸收峰光谱即可得到吸收峰的峰值中心强度及相应的激光器工作电流值。实验发现采用的ECDL激光光源存在严重的频率漂移,如图2所示,对应于同一吸收峰(6046.95 cm^{-1})的激光工作电流75 min内漂移了约46 mA(对应频率3.52 GHz)。因此,长时间使用该激光器测量 CH_4 含量时需要不断调整激光器工作电流,以使激光器的输出频率中心稳定在 CH_4 吸收峰。在测量时先将激光器输出调节至 CH_4 的吸收线(6046.95 cm^{-1})附近,然后步进式改变激光器电流扫描吸收峰中心附近的10个电流点对应的光谱(1.47 GHz),通过拟合吸收峰光谱即可得到吸收峰的峰值中心强度及相应的扫描电流值。将 t 时刻的峰值中心扫描电流 I_t 与上一组 $t-1$ 时刻的电流 I_{t-1} 相比较,即可得到下一组 $t+1$ 时刻的扫描电流为 $I_t + (I_t - I_{t-1})$ 。如此反复,通过比较最新测得的两组峰值中心对应的激光扫描电流,将差值补偿到下一组光谱点的扫描电流,使实验的激光中心频率稳定在吸收峰附近。测量每个光谱点时,利

用腔长扫描跟踪电路以 $\lambda/10$ 幅值快速调制腔长,根据产生的衰荡信号进行腔长跟踪锁定处理,提高了数据采集速率。这套光腔衰荡光谱仪系统实现了 CH_4 吸收峰的峰值跟踪和连续自动扫描。

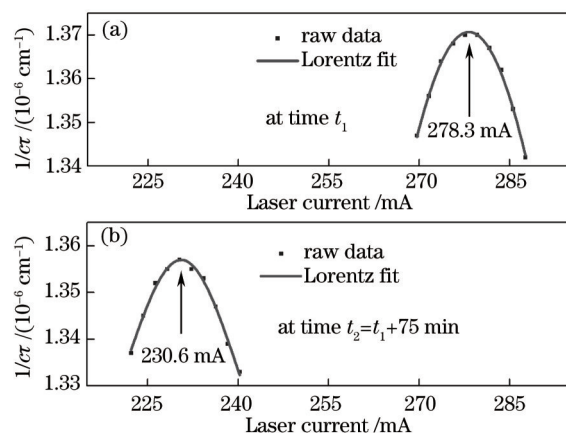


图2 激光频率漂移,即 CH_4 6046.95 cm^{-1} 吸收峰中心在不同时刻对应的激光器电流。(a)吸收峰中心在 t_1 时刻对应的激光器电流;(b)吸收峰中心在75 min后 t_2 时刻对应的激光器电流

Fig.2 Laser operation current corresponding to CH_4 6046.95 cm^{-1} absorption peak at different time moment.

(a) Laser current around absorption peak at time t_1 ; (b) laser current around absorption peak 75 min later at time t_2

3 实验结果

3.1 CH_4 标气校准测量

实验中,利用该装置方案探测大气 CH_4 含量时,为使测量结果真实可靠,对 CH_4 标准浓度样品进行校准测量,如图3所示。实验中所用标气浓度分别为 1×10^{-6} 、 2.2×10^{-6} 、 3.3×10^{-6} 、 4.3×10^{-6} ,浓度的不确定度为2%。在每次测量标准样品之前,利用腔体出气口的真空泵将腔内压强抽至真空状态。样品气体经流量控制器(MFC)控制从进气口注入腔体内,再由腔体另一端出气口排出。腔体出气端口安装针阀调节腔内压强,确保在样品测量过程中,样品气体处于持续稳定流通状态。所有标气浓度点样品测量时样品流速(100 sccm)和腔内压强(97.33 kPa)均保持相同。每个标准浓度样品的吸收峰光谱测量时间为5 h。测定得到的关系是每 1×10^{-6} CH_4 浓度对应的吸收系数变动为 $0.324 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$,不确定度为 $0.008 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 。

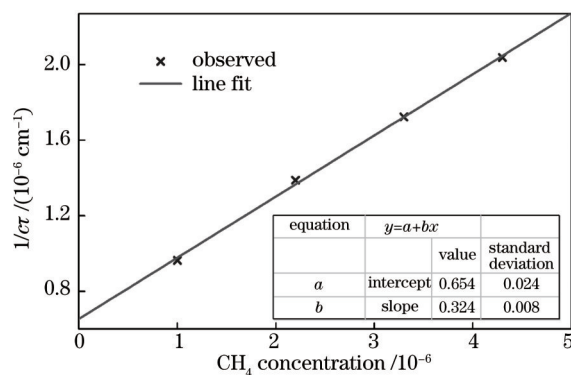


图3 不同标准浓度 CH_4 吸收峰(1653.73 nm或6046.95 cm^{-1})的腔衰荡值

Fig.3 Values of CRDS absorption peak (1653.73 nm or 6046.95 cm^{-1}) at different CH_4 reference concentrations

采用南京特种气体厂提供的多种浓度的标准 CH_4 气体对仪器的准确性进行检验。同时,长时间测量 1×10^{-6} 标准气体浓度下衰荡时间的变化,从而验证了装置的稳定性。测量采取步进式扫描10个电流点使激光器在6046.95 cm^{-1} 附近的1.47 GHz范围内进行波长调谐,拟合吸收峰光谱得到吸收峰的峰值中心强度,如图4(a)所示,并连续测量5 h,根据5 h内测量的峰值中心强度的Allan方差分析[图4(b)]和标准浓度样品校准结果即可求得系统的检测限。实验表明,该系统吸收系数检测限为 $0.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$,对应的 CH_4 浓度检测限约为 2.5×10^{-9} 。通过多次测量平均, CH_4 浓度的检测限可降低到 1.0×10^{-9} 。在实际测量中,很难配备标准的 10^{-9} 浓度量级的 CH_4 气体来直接验证装置的灵敏度,通常的做法是利用Allan方差来表征装置的检测极限^[11,30]。

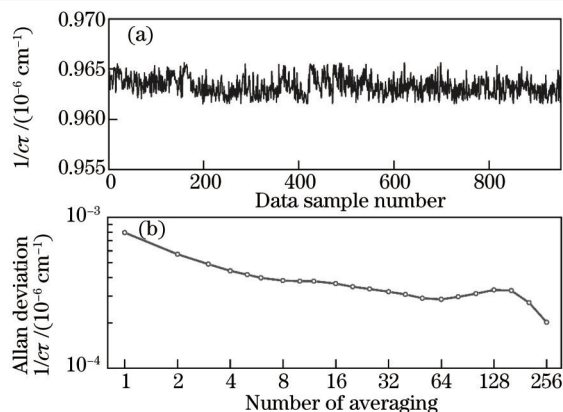


图4 光腔衰荡光谱系统检测限。(a)浓度为 1×10^{-6} 的标准 CH_4 样气测量的吸收峰峰值波动;(b)Allan方差分析系统检测限

Fig.4 CRDS system detection limit. (a) Fluctuation of absorption peak signal for 1×10^{-6} CH_4 ;

(b) Allan deviation plot of the signal in Fig. 4(a)

3.2 空气中 CH_4 含量连续测量

实验中,用搭建的光腔衰荡光谱仪对空气中 CH_4 进行连续3 d的测量。真空泵系统将实验室外大气抽至腔内测量,流速控制在100 sccm,测量过程中,腔内气压保持在97.33 kPa。每次扫描吸收峰中心附近10个点,两个扫描点间的激光器电流步长为3 mA。基于测量的10个光谱点拟合光谱中心高度值,进而利用 CH_4 浓度标定曲线(图3)将测量得到的衰荡时间转换为 CH_4 绝对浓度值,连续3 d测量大气 CH_4 浓度含量变化如图5所示。

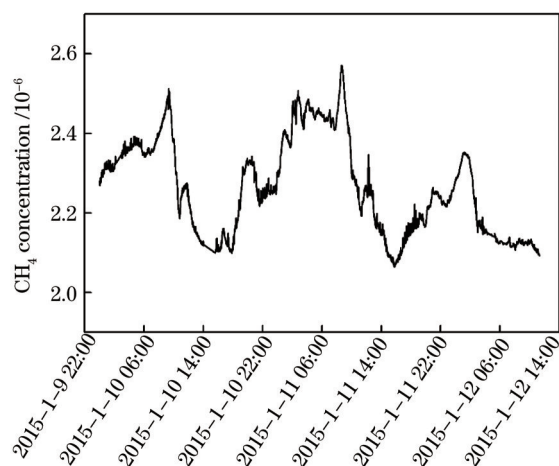


图5 连续3 d探测大气 CH_4 浓度含量变化

Fig.5 Continuous measurement of ambient CH_4 concentration for three days

从图5可以看出,实验室周边的大气 CH_4 浓度在一天当中的变化是有规律的:白天近地层大气中 CH_4 浓度呈下降趋势,且在下午15:00~18:00浓度最小;夜晚近地层大气中 CH_4 浓度呈上升趋势。这种变化与其他文献报道的测量结果^[31-32]是一致的,昼夜温度变化引起边界层活动及地面温度变化,从而影响近地层 CH_4 浓度。由于实验是对实验室周边大气进行探测,结果也会受到周边排放源的影响。图5探测的 CH_4 浓度曲线,在每天夜晚和中午时分都会出现短时间内不同程度的上升,这可能是受周边工厂的排放和上下班周边停车场尾气排放的影响。

4 结 论

实验证明,利用基于快速扫描光腔衰荡光谱高灵敏探测装置,通过改变电流扫描吸收峰光谱,并且通过电流与激光器的频率互相补偿的方式,较好地解决了激光器严重频移带来的问题,而且该系统对甲烷(约1653.73 nm 或 6046.95 cm^{-1} 吸收峰)的检测限可达 1.0×10^{-9} ,满足痕量 CH_4 检测需求。利用该装置实现了大气环境中 CH_4 浓度的长时间连续探测。通过改变激光波长,该装置还可对不同应用环境中的多种其他痕量气体浓度进行探测。开发的SC-CRDS仪器所用的元器件均为市面上所购,如果使用更为专业的元器件,例如

使用线宽更窄的激光器等,装置的灵敏度可以进一步提高。该装置结构简单,成本低,灵敏度能够满足很多测量应用的需求。

参 考 文 献

- 1 Wang Tiejun, Zhang Lei, Dong Lei, *et al.*. Minimum detection limit for methane with single laser remote sensing[J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(3): 405-407.
王铁云,张雷,董磊,等.激光遥测甲烷气体最低可探测浓度[J].中国激光,2006,33(3):405-407.
- 2 G De Smedt, F de Corte, R Notele, *et al.*. Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 70(3): 105-113.
- 3 F D'amato, P Mazzinghi, F Castagnoli. Methane analyzer based on TDL's for measurements in the lower stratosphere: Design and laboratory tests[J]. Applied Physics B, 2002, 75(2-3): 195-202.
- 4 Wei Min, Liu Jianguo, Kan Ruifeng, *et al.*. Study on detection of greenhouse gases based on quantum cascade laser[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(12): 1230003.
魏敏,刘建国,阚瑞峰,等.基于量子级联激光器的温室气体测量方法研究[J].光学学报,2014,34(12):1230003.
- 5 A Kosterev, G Wysocki, Y Bakhirkin, *et al.*. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis[J]. Applied Physics B, 2008, 90(2): 165-176.
- 6 Yang Huinan, Guo Xiaolong, Su Mingxu. Liquid-water film-thickness online measurement in a flow channel by TDLAS[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1208010.
杨荟楠,郭晓龙,苏明旭.基于TDLAS技术在线测量气流道内液膜动态厚度[J].中国激光,2014,41(12):1208010.
- 7 Wang Wei, Liu Wenqing, Zhang Tianshu. Continuous field measurements of stable isotopes in atmospheric water vapor by FTIR spectrometry[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 292-298.
王薇,刘文清,张天舒.利用傅里叶变换红外光谱技术连续测量环境大气中水汽的稳定同位素[J].光学学报,2014,34(1):292-298.
- 8 T E L Smith, M J Wooster, M Tattaris, *et al.*. Absolute accuracy and sensitivity analysis of OP-FTIR retrievals of CO₂, CH₄ and CO over concentrations representative of "clean air" and "polluted plumes"[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2011, 4(1): 97-116.
- 9 Wei Xiuli, Lu Yihuai, Gao Minguang, *et al.*. Atmospheric CH₄ concentrations and the correlation between CH₄ and CO concentrations [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(4): 668-670.
魏秀丽,陆亦怀,高闯光,等.空气CH₄浓度变化及其与CO的相关性[J].光谱学与光谱分析,2007,27(4):668-670.
- 10 B J Orr, Y He. Rapidly swept continuous-wave cavity-ringdown spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2011, 512(1-3): 1-20.
- 11 B Chen, Y R Sun, Z Y Zhou, *et al.*. Ultrasensitive, self-calibrated cavity ring-down spectrometer for quantitative trace gas analysis[J]. Applied Optics, 2014, 53(32): 7716-7723.
- 12 Wang Chunmei, Li Jiong, Gong Tianlin, *et al.*. Determination of the absolute absorption cross section of oxygen forbidden transition by cavity ring down spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(11): 2087-2090.
王春梅,李炯,龚天林,等.腔衰荡光谱技术测量O₂禁戒跃迁绝对吸收截面[J].光学学报,2007,27(11):2087-2090.
- 13 Tan Zhongqi, Long Xingwu, Huang Yun. High sensitivity cw-cavity ring down spectroscopy of tuning wavelength[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(3): 747-751.
谭中奇,龙兴武,黄云.高灵敏度调谐式连续波腔衰荡光谱技术[J].光学学报,2009,29(3):747-751.
- 14 Y B He, R F Kan, F V English, *et al.*. Simultaneous multi-laser, multi-species trace-level sensing of gas mixtures by rapidly swept continuous-wave cavity-ringdown spectroscopy[J]. Optics Express, 2010, 18(19): 20059-20071.
- 15 H Chen, J Winderlich, C Gerbig, *et al.*. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3: 375-386.
- 16 L Li, J M Chen, H Chen, *et al.*. Monitoring optical properties of aerosols with cavity ring-down spectroscopy[J]. Journal of Aerosol Science, 2011, 42(4): 277-284.
- 17 Fang Shuangxi, Zhou Lingxi, Zang Kunpeng, *et al.*. Measurement of atmospheric CO₂ mixing ratio by cavity ring-down spectroscopy (CRDS) at the 4 background stations in China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(3): 624-629.
方双喜,周凌曦,臧鲲鹏,等.光腔衰荡光谱(CRDS)法观测我国4个本底站大气CO₂[J].环境科学学报,2011,31(3):624-629.
- 18 Zang Kunpeng, Zhao Huade, Wang Juying, *et al.*. High-resolution measurement of CH₄ in sea surface air based on cavity ringdown spectroscopy technique: The first trial in China seas[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(5): 1362-1366.

- 臧昆鹏, 赵化德, 王菊英, 等. 光腔衰荡光谱法走航连续观测海表大气中 CH₄[J]. 环境科学学报, 2013, 33(5): 1362–1366.
- 19 Y B He, C J Jin, R F Kan, *et al.*. Remote open-path cavity-ringdown spectroscopic sensing of trace gases in air, based on distributed passive sensors linked by km-long optical fibers[J]. Optics Express, 2014, 22(11): 13170–13189.
- 20 Wang Junzhen, Wang Yuefeng, Bai Huijun. A kind of narrow line width external cavity laser diode with wavelength stability and continuous tuning[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1202002.
王军阵, 汪岳峰, 白慧君. 一种波长稳定可调的窄线宽外腔二极管激光器[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1202002.
- 21 Y He, B J Orr. Rapid measurement of cavity ringdown absorption spectra with a swept-frequency laser[J]. Applied Physics B, 2004, 79(8): 941–945.
- 22 Y He, B J Orr. Continuous-wave cavity ringdown absorption spectroscopy with a swept-frequency laser: Rapid spectral sensing of gas-phase molecules[J]. Applied Optics, 2005, 44(31): 6752–6761.
- 23 Y He, B J Orr. Ringdown and cavity-enhanced absorption spectroscopy using a continuous-wave tunable diode laser and a rapidly swept optical cavity[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 319(1–2): 131–137.
- 24 Y He, B J Orr. Optical heterodyne signal generation and detection in cavity ringdown spectroscopy based on a rapidly swept cavity[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 335(3–4): 215–220.
- 25 A A Istratov, O F Vyvenk. Exponential analysis in physical phenomena[J]. Review of Scientific Instruments, 1999, 70(2): 1233–1257.
- 26 Wang Dan, Hu Renzhi, Xie Pinhua, *et al.*. Fast and accurate extraction of ring-down time in cavity ring-down spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(10): 2845–2850.
王 丹, 胡仁志, 谢品华, 等. 腔衰荡光谱技术中衰荡时间的准确快速提取[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(10): 2845–2850.
- 27 L S Rothman, I E Gordon, Y Babikov, *et al.*. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 130: 4–50.
- 28 Xie Donghong, Deng Dapeng, Guo Li. Line-width measurement method of narrow line width lasers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(1): 010006.
解东宏, 邓大鹏, 郭 丽. 窄线宽激光器线宽测量方法[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(1): 010006.
- 29 D A Long, G W Truong, R D V Zee, *et al.*. Frequency-agile, rapid scanning spectroscopy: Absorption sensitivity of $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ with a tunable diode laser[J]. Applied Physics B, 2014, 114(4): 489–495.
- 30 K Samir, A Campargue. Cavity ring down spectroscopy with $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ sensitivity[J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 137(23): 234201.
- 31 H Muramatsu. Methane emission in large cities[J]. TAO, 1995, 6(3): 367–377.
- 32 L F Yu, H Wang, G S Wang, *et al.*. A comparison of methane emission measurements using eddy covariance and manual and automatic chamber-based techniques in Tibetan Plateau alpine wetland[J]. Environmental Pollution, 2013, 181: 81–90.

栏目编辑: 吴秀娟