

光学学报

高灵敏腔衰荡光谱技术及其应用研究

刘文清^{1*}, 王兴平^{1,2}, 马国盛^{1,3}, 刘英^{1,3}, 赵之豪⁴, 李想¹, 邓昊¹, 陈兵^{1**}, 阚瑞峰¹

¹中国科学院合肥物质科学研究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;

²中国科学技术大学工程科学学院, 安徽 合肥 230027;

³中国科学技术大学科学岛分院, 安徽 合肥 230031;

⁴东北大学信息科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110000

摘要 光腔衰荡光谱(CRDS)技术具有精度高、灵敏度高、线性动态范围大的优势,被广泛应用于环境大气碳和水循环监测、人体呼气监测、深海/海洋溶解气体监测等领域。本文简要介绍了CRDS的基本原理及其发展历程,梳理了近年来国内外研究机构在痕量气体及同位素探测上的应用研究进展,重点介绍了中国科学院安徽光学精密机械研究所在环境大气温室气体探测、青藏高原气体廓线探测和深海溶解气体及其同位素探测应用领域中的研究工作、目前已经取得的研究进展以及还存在的相关问题,最后展望了CRDS技术在痕量气体探测领域的应用前景和未来发展趋势。

关键词 光谱学; 腔衰荡光谱; 高灵敏度; 分子探测

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0130003

Research of High Sensitivity Cavity Ring-Down Spectroscopy Technology and Its Application

Liu Wenqing^{1*}, Wang Xingping^{1,2}, Ma Guosheng^{1,3}, Liu Ying^{1,3}, Zhao Zhihao⁴,
Li Xiang¹, Deng Hao¹, Chen Bing^{1**}, Kan Ruifeng¹

¹Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230027, China;

³School of Science Island, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230031, China;

⁴College of Information Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110000, China

Abstract Cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technology has high precision, high sensitivity, and large linear dynamic range, and is widely used in environmental carbon and water cycle monitoring, human expiratory monitoring, and deep sea/ocean dissolved gas monitoring. This review article briefly introduces the basic principle of CRDS and its development history, and summarizes the recent progress in the application of trace gas and isotope detection in domestic and foreign research institutions. The content, the achieved progress, and the existing problems of our research are given in detail in the fields of environmental atmospheric greenhouse gas detection, Qinghai-Tibet Plateau gas profile detection, and deep-sea dissolved gases and their isotopes detection. Application prospect and future development trend of CRDS in trace gas detection are prospected.

Key words spectroscopy; cavity ring-down spectroscopy; high sensitivity; molecular detection

OCIS codes 140.3600; 300.1030; 300.6340; 300.6390

收稿日期: 2020-11-19; 修回日期: 2020-12-04; 录用日期: 2020-12-08

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(41901081,61805286)、中科院院级重大研制项目(ZDKYYQ20200006)

* E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn; ** E-mail: bchen@aiofm.ac.cn

1 引 言

近年来,科学技术的发展,尤其是运载工具的进步,使得对各种极端环境如地球三极^[1](南极、北极、青藏高原)、深海^[2]、地外行星^[3]的气体成分探测成为可能,高灵敏的原位探测技术成为人类进军此类极端环境的核心关键技术。

目前,常规气体测量方法主要有电化学法^[4]、气敏法^[5]、气相色谱法^[6]、吸收光谱法^[7-8]等。吸收光谱法具有测量范围宽、灵敏度高、响应快、小型化等优势,已成为理想的气体检测方法。吸收光谱技术主要有可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术、腔增强吸收光谱(CEAS)技术、腔衰荡光谱(CRDS)技术等。CRDS是在激光探测技术获得长足发展的前提下提出的吸收光谱技术,与传统的痕量气体光学测量技术相比,CRDS可以实现气体分子光谱精细指纹结构的精确测量,等效测量光程从传统光学方法的数米、数十米一举提高到数十千米,从而大大地提高了对目标气体的检测能力。

CRDS技术最初用于精准测定高反射率腔镜的反射率,1988年 O'Keefe 等^[9]搭建了脉冲激光-光腔衰荡光谱(pulsed-CRDS)装置,并成功应用于 O₂ 的跃迁光谱探测,将 CRDS 技术引入光谱探测领域。1997年 Romanini 等^[10]首次搭建了连续激光-光腔衰荡光谱(CW-CRDS)装置,CW-CRDS 装置具有更高的光谱分辨率和灵敏度。此后,伴随着激光技术的发展进步,半导体分布式反馈(DFB)激光器、窄线宽外腔半导体激光器、光梳中相继引入 CRDS 技术,极大地提升了 CRDS 的检测灵敏度,拓宽了其应用领域。目前,CRDS 技术已经在温室气体测量^[11-12]、气溶胶消光系数分析^[13-14]、光谱参数标定^[15-17]以及人体呼气诊断^[17-21]等领域都得到了广泛应用。

本文将重点介绍 CRDS 技术的研究进展及其在极端环境下的应用,研究内容以中国科学院安徽光学精密机械研究所(以下简称“安光所”)近几年来在 CRDS 技术应用方面的进展为主,主要包括 CRDS 原理及其发展历史、国内外相关研究进展,以及安光所在环境大气温室气体探测、青藏高原气体廓线探测和深海溶解气体及其同位素探测领域的研究进展,最后对于 CRDS 技术在其他领域的应用进行了讨论和展望。

2 CRDS 技术原理

CRDS 技术基于分子吸收光谱,满足 Beer-

Lambert 定律,即

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha L_0), \quad (1)$$

式中: I_0 为入射光强; α 为分子吸收率; L_0 为吸收光程; I_t 为透射光强。激光进入由高反镜(通常情况下,其反射率 $R > 0.9999$)组成的光学谐振腔内,腔长为 L 。当入射激光频率与腔纵模匹配时,激光与谐振腔发生共振,形成驻波,此时切断入射光,在谐振腔另一端透射的光强信号即为衰荡信号。

设高反镜的反射率为 R ,透射率为 T ,不考虑高反镜对激光光强的损耗。当光强为 I_0 的入射光经过第一个高反镜,再经过吸收率为 α 、吸收光程为 L 的介质后,在第二个高反射上的第一次透射光强为

$$I_1 = I_0 T^2 \exp(-\alpha L); \quad (2)$$

反射光再次经过吸收介质后,在第二个高反镜上的第二次透射光强为

$$I_2 = I_1 R^2 \exp(-2\alpha L); \quad (3)$$

激光在谐振腔内来回反射,第 n 次透射光强为

$$I_n = I_1 R^{2(n-1)} \exp[-2(n-2)\alpha L]. \quad (4)$$

由于两次透射光之间的时间间隔极短,远小于探测器响应时间,因此(4)式可以变换为连续时间

$t = \frac{L}{c(1-R)}$ 的表达式,并以第一次透射为时间零点,则有

$$I_t = I_1 R^{\frac{tc}{L}} \exp(-t\alpha) \approx I_1 \exp\left[-\frac{tc}{L}(1-R + \alpha L)\right], \quad (5)$$

式中: c 为光速。定义衰荡信号峰值的 $1/e$ 对应的时间为衰荡时间,则无吸收条件下的空腔衰荡时间

为 $\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}$,有吸收下的衰荡时间为 $\tau =$

$\frac{L}{c(1-R + \alpha L)}$,分子吸收率 $\alpha(\nu)$ 为

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (6)$$

设系统的最小可探测衰荡时间为 $\Delta\tau$,则系统的最小可探测分子吸收率 α_{lim} 为

$$\alpha_{\text{lim}} = \frac{1-R}{L} \times \frac{\Delta\tau}{\tau_0}. \quad (7)$$

从(7)式可以看出,采用反射率更高的腔镜,或增大腔长 L ,都可以提高 CRDS 的灵敏度。此外,衰荡时间的相对误差 $\frac{\Delta\tau}{\tau_0}$ 也直接决定了 CRDS 的灵敏度。

$\frac{\Delta\tau}{\tau_0}$ 与激光器的线宽、探测器噪声水平、采集卡采样精度、光学谐振腔精细度及其温度稳定性等因

素有关。若光学谐振腔的腔长为 1 m, 高反镜的反射率为 99.999%, 相对误差 $\frac{\Delta\tau}{\tau_0}$ 为 0.1% 水平, 则对

应的探测灵敏度可达到 $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 水平。通常, 增大腔镜的反射率和腔长, 可以提高 CRDS 的探测灵敏度, 但需要注意的是, 当腔长增加时, 光在腔内与物质相互作用的时间也会增加。这一方面会导致光在腔内的衰减加快; 另一方面, 瑞利散射等非分子吸收损耗对 CRDS 的灵敏度也有很大的影响。此外, 随着腔长的增加, 腔内气体温度的均匀性也会变差。在需要对腔体进行高精度温度控制的情况下, 过长的腔长对温度控制技术也会有更高的要求。

除了上述 CRDS 灵敏度的影响因素外, 激光与腔的模式匹配结果也在很大程度上决定了 CRDS 的灵敏度。理想情况下, 任意一次的衰荡事件 (ring-down event) 是中心频率处的激光与腔纵模匹配, 高阶模被完全抑制, 但在实际搭建系统中只能做到尽可能接近这一理想情况。在激光与腔纵模匹配过程中, 激光的出光频率不稳定、线宽大, 以及腔体受热或机械振动引起的纵模频率变化, 都会使得匹配效率下降, 即纵模匹配重复率下降。为了获得 CRDS 系统的最佳灵敏度, 需要对同一频率下的衰荡时间进行平均, 以减少随机噪声。利用 Allan 方差统计计算, 可以得到系统的最佳平均系数。为了追求更高的检测极限, 研究人员尝试提高激光与腔的匹配重复率, 以增加平均次数, 更好地降低系统噪声带来的影响。

3 国内外研究进展

CRDS 最初被用于表征腔镜的反射率。“腔衰荡”的概念在 1985 年由 Crawford^[22] 提出, 表示脉冲光或连续光中断后腔内光强的指数衰减情况。1988 年, O'Keefe 和 Deacon^[9] 测得了氧分子的禁阻跃迁谱线, 正式将 CRDS 技术应用于光谱检测领域。早期的 CRDS 仪器大多以脉冲光作为光源, 检测灵敏度在 10^{-8} cm^{-1} 的量级。1997 年, Romanini 等^[10] 利用声光调制器关断光源和压电陶瓷扫描腔长的方式, 实现了连续窄带光源在 CRDS 系统的应用。连续光腔衰荡光谱方法的灵敏度可达 10^{-10} cm^{-1} 量级, 该方法具有高灵敏度、高稳定性以及便携性等特点, 在多个领域都得到了广泛应用。例如: 在环境监测领域, CRDS 能对地表 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的含量进行实时监测^[23]; 在医学领域, CRDS 可以用来测量人体呼出气体中 $^{13}\text{CO}_2$ / $^{12}\text{CO}_2$ 的含量, 而 ^{13}C 与 ^{12}C 的同

位素比能作为人体胃中幽门螺杆菌的呼吸标记物^[19]; 在生态研究领域, CRDS 是表征 H_2O 和 CO_2 生态循环的有效方法^[24]。

近年来, CRDS 技术在实践方面也取得了众多突破, 如频率锁定连续波腔衰荡光谱学 (frequency locked CW-CRDS)^[25-27]、光反馈腔衰荡光谱学 (OF-CRDS)^[28-31]、光外差腔衰荡光谱学 (optical heterodyne cavity ring-down spectroscopy)^[32-33]、噪声免疫腔增强光外差分子光谱学 (NICE-OHMS) 等^[34-37]。Morville 等^[38] 将半导体激光器的光反馈自锁模效应用到 CRDS 技术中, 极大地压窄了激光器线宽, 并使激光频率锁定在腔的谐振频率上; 法国格勒诺布尔大学的 Daniele Romanini 团队利用光反馈技术使得 CRDS 系统的灵敏度达到了 $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ^[30, 39-40]。Cygan 等^[41] 发展了基于 PDH 锁频的稳频 CRDS 技术, 将衰荡腔锁定在稳定的 He-Ne 激光器上, 之后利用 PDH 锁频技术将探测光锁定在衰荡腔上, 进一步提高了探测灵敏度。NICE-OHMS 结合腔增强光谱技术和频率调制技术, 利用 PDH 锁频, 减少了 $1/f$ 噪声, 可以实现极高的探测灵敏度。瑞典于默奥大学的 Ove Axner 小组利用 NICE-OHMS 技术对系统的 etalon 噪声进行有效抑制, 达到了 $9 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$ 的探测灵敏度^[34, 42-43]。

国外具有代表性的研究团队如美国国家标准与技术研究院 (NIST) 的 Hodges 团队利用 CRDS 技术对 CO_2 的线强^[44-48]、线型^[49]、中心频率^[50] 及其同位素^[51-53] 进行了大量的测量, 所研制的 CRDS 系统灵敏度达到了量子噪声极限^[51]。

国内对于 CRDS 技术的研究始于 20 世纪末。1997 年, 中国科学院大连化学物理研究所的戴东旭等^[54] 结合了直腔和折叠腔来测量高反镜的反射率。2009 年, 赵东锋^[55] 利用超声射流脉冲直流辉光放电 CRDS 系统对 PH_2 自由基和 AsH_2 自由基的转动光谱和振动光谱进行了研究。2011 年, Pan 等^[56] 发展了新的激光锁频 CRDS 技术, 实现了锁频激光和探测激光分离。2014 年, Gong 等^[57] 将 CRDS 技术应用于医学上的呼吸丙酮探测。2019 年, Guo 等^[58] 结合 PDH 锁频和光频梳技术搭建的 CRDS 系统, 实现了高精度的 CO_2 谱线参数测量。中国科学技术大学胡水明团队研制的用于测量大气氮氧化物含量的双通道 CRDS 系统, 可以在时间分辨率为 1 s 的情况下, 获得 1.1×10^{-12} 的灵敏度^[59]; 该团队也尝试利用光学频率梳锁定的 CRDS 系统对分子的

低态能级、高激发态的旋转能量等光谱参数进行测量^[60-61]；除此之外，该团队利用 NICE-OHMS 技术对分子兰姆凹陷进行了测量^[62]。山西大学的马维光团队对 NICE-OHMS 技术进行深入的理论研究^[37, 63-65]，并将该技术应用于环境大气检测^[66-67]。中国计量科学研究所的林鸿团队利用 CRDS 技术对甲烷的中心频率及其线型进行测量^[68-70]。中国科学院光电技术研究所的李斌成团队利用 CRDS 技术对人体呼气中的一氧化氮^[71]、水汽^[72, 73]、甲基磷酸二甲酯^[74]、氨气^[75]进行了高精度测量，同时基于 CRDS 技术对器件的反射率进行了测量^[76-78]。安光所针对大气^[79-87]、深海^[88]、高原^[89]等环境开发了多种基于 CRDS 技术的气体分子探测系统，并进行了多次现场探测应用^[90-91]，部分系统的性能参数接近或超过国外垄断企业的产品性能参数^[88-89, 92-96]。总体来说，国内的 CRDS 技术取得了众多的成果，未来随着光谱技术的进一步发展，有望在更多领域得到应用。

4 CRDS 技术的应用研究

4.1 环境大气温室气体探测

当前温室气体探测对探测灵敏度、精确度、长期稳定性、数据连续性、精度溯源方法、应用操作规范等提出了更高的要求。针对温室气体大气本底、生态系统排放通量和污染源排放等多目标监测需求，目前国际上所采取的技术手段由传统的化学计量^[97]、色谱^[98]等方法逐渐向新型高精度光谱方法转变。

由于温室气体本底值^[99-101]的年增长率小，仅在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 之间，因此其对仪器测量精度以及探测灵敏度提出了极高的要求。为实现温室气体本底值

高精度测量，发达国家于 20 世纪 90 年代率先开展了基于 CRDS 原理的高精度气体测量技术研究，且逐渐采用该技术精准测量到温室气体本底值^[102-105]。经过多年的发展，CRDS 技术逐渐成熟，并且市场上已经出现相关的商用仪器。当前，国内研究机构为实现温室气体本底值的高精度测量，一般选择购买国外 Picarro、Los Gatos Research 公司生产的商用 CRDS 仪器，包括中国在内的全球温室气体监测市场也逐渐被这两家公司垄断。因此，针对温室气体高精度测量仪器国产化的需求，需要自主研制高精度 CRDS 测量仪。

安光所于 2014 年开始开展基于 CRDS 的高精度温室气体浓度(下文的浓度均指体积分数)探测技术研究，并研制出多气体组分 CRDS 高精度温室气体检测样机，实现了大气中 H_2O 、 CO_2 和 CH_4 浓度的高灵敏探测。安光所研制样机的灵敏度优于 PICARRO 的高精度温室气体观测样机 G2301，研制的样机对 CO_2 浓度的检测范围为 $4 \times 10^{-9} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 。通过多次测量 299×10^{-6} 的标准 CO_2 气体(标气浓度精度为 2%)，其浓度测量结果充分验证了该装置的可重复性。目前该装置正在进行环境大气 CO_2 浓度的长期观测工作。

图 1 为基于 CRDS 的大气 CO_2 浓度测量仪器的原理图，激光(Fitel, 1572 nm)经过光纤隔离器和光纤声光调制器(Brimrose, AMF-70-1580-2FP+)后，进入控温的衰荡腔体($30.00 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$)；衰荡光腔由一对间距为 43.1 cm 的高反镜组成，高反镜的反射率为 99.999%，在该波段空腔的衰荡时间约为 $120 \text{ } \mu\text{s}$ 。探测器(FEMTO, LCA-S-400K-IN-GS)接收衰荡信号，其信号幅度约为 2 V，噪声为 10 mV。

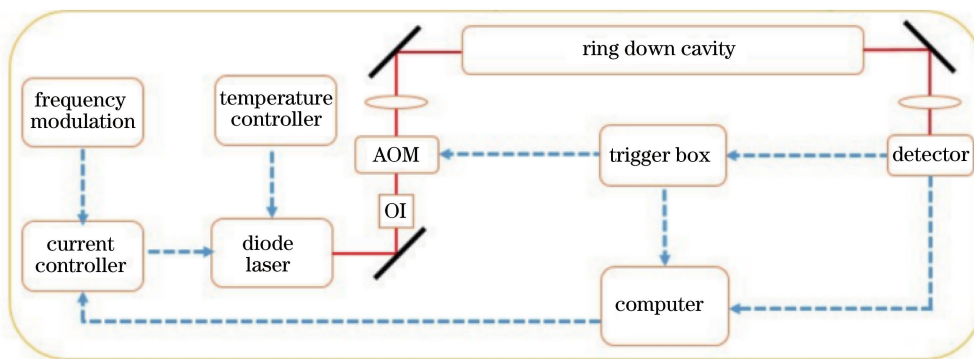


图 1 基于 CRDS 的大气 CO_2 浓度测量原理图

Fig. 1 Schematic of atmospheric CO_2 concentration measurement based on CRDS

为了减少误匹配带来的测量误差，基于 CRDS 的大气 CO_2 浓度测量装置采用了数字锁定的方法。

首先，利用信号发生器持续固定调制激光器的电流，调制频率为 200 Hz，调制幅度为自由光谱区间

(FSR)的 1/10;其次,利用第二块数据采集卡采集声光调制器的开关信号和信号发生器的同步触发信号,判断衰荡事件发生时信号发生器的电压是否位于设定的区域,从而实现信号的锁定。

通过对空腔长时间测量得到的信号进行 Allan 方差分析,结果显示该仪器的灵敏度为 $4.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$,当平均时间为 60 s 时,检测极限为 $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$,空腔衰荡的长时间测量结果与 Allan 方差计算结果如图 2 所示。

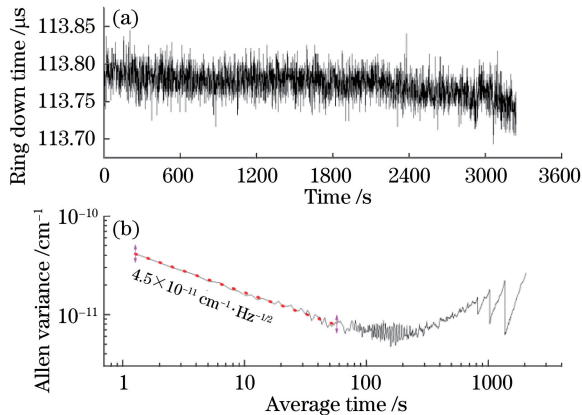


图 2 空腔长时间测量结果。(a)空腔衰荡测量结果;(b) Allan 方差计算结果
Fig. 2 Results of long-time measurement of empty cavity. (a) Ring down measurement result; (b) result of Allan variance

利用该仪器对 CO_2 (浓度为 99×10^{-6}) 标准气体进行测量,光谱拟合结果如图 3 所示。单个频率点的吸收值为 20 个衰荡事件的平均值,测量得到的光谱噪声水平为 $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。

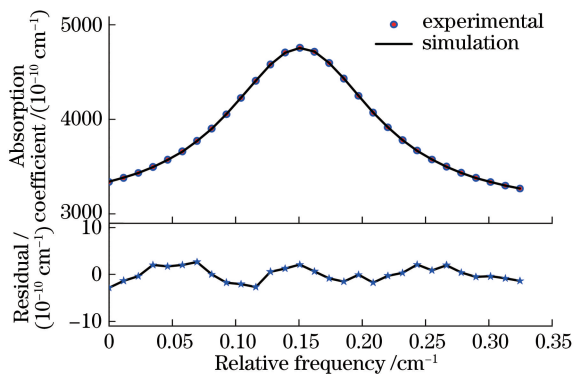


图 3 浓度为 99×10^{-6} 的 CO_2 光谱拟合及其残差
Fig. 3 Spectral fitting of CO_2 with concentration of 99×10^{-6} and its residual

以低热膨胀系数的 Invar 钢作为腔体加工材料,研制了基于 CRDS 的高真空光学湿度计。使用中心频率为 $1.39 \mu\text{m}$ 的 DFB 激光器作为光源研制

的 CRDS 高真空光学湿度计,可以在真空或大气环境下检测 $10^{-7} \sim 10^3 \text{ Pa}$ 范围内的水蒸气压力,同时也可以用于测定水(冰)在低温下的蒸气压。图 4 为该系统的原理图,光学谐振腔由 Invar 钢加工制成,以减少因温度变化而造成的腔体形变。谐振腔放置在不锈钢腔内,使用温度传感反馈电路控制不锈钢腔的腔体温度,使其维持在 303 K (30 °C),温度漂移低于 3 mK。安装在谐振腔两端的高反镜(反射率 $R > 0.9998$)由一组步进电机控制光路准直。

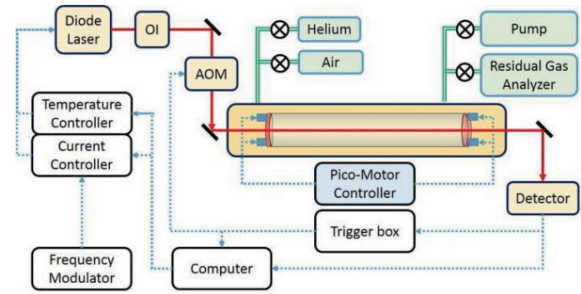


图 4 基于 CRDS 的高真空光学湿度计原理图^[93]
Fig. 4 Schematic of high vacuum optical hygrometer based on CRDS^[93]

为了达到宽压力范围的水汽含量测量,选取 $1.39 \mu\text{m}$ 附近的 4 条水汽吸收谱线,分别用于测量不同压力条件下的水汽含量,结果如图 5 所示。

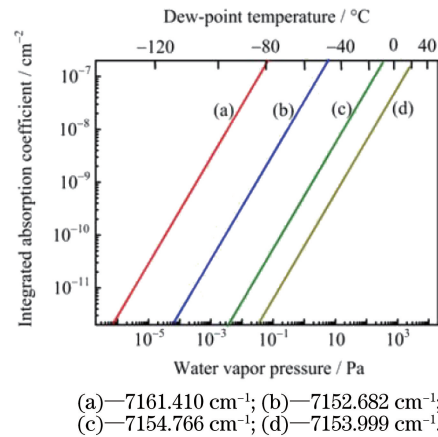
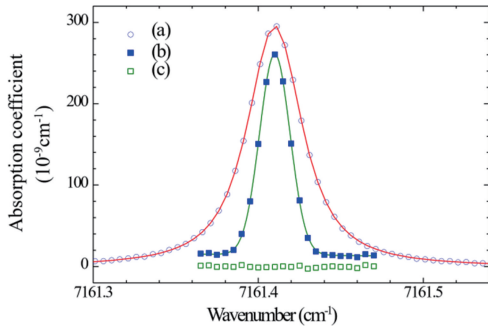


图 5 所选的 4 条吸收谱线在露点温度下,不同蒸气压下的积分吸收系数^[93]

Fig. 5 Integral absorption coefficients of the four absorption lines selected at dew-point temperature with different vapor pressures^[93]

图 6 所示为纯氦气情况下及空腔条件下的水汽吸收光谱测量结果,在 1 atm (1 atm = 101.324 kPa) 纯氦气情况下,可以测得水汽分压为 0.0056 Pa,相对浓度为 56×10^{-9} 。在空腔条件下,根据经过 86 次光谱扫描(共耗时 1.5 h)得到的平均

光谱,可以测得空腔条件下的水汽分压为 5×10^{-5} Pa,其拟合残差为 2.5×10^{-11} cm^{-1} ,对应的水汽压力测量极限为 2.5×10^{-7} Pa。



(a)—vapor absorption spectrum measured at 1 atmosphere of pure helium gas; (b)—water vapor absorption spectra measured under vacuum conditions; (c)—residual of water vapor absorption spectral fitting.

图 6 痕量水汽吸收光谱测量结果^[93]

Fig. 6 Measurement results of trace water vapor absorption spectrum^[93]

安光所针对大气中的甲烷研制了可以长时间运行的 CRDS 大气甲烷含量测量仪。为解决长时间运行激光器出现的频率漂移现象,通过对吸收峰位置进行监测,反馈补偿激光中心漂移。利用压电陶瓷(PZT)调节腔长,固定激光器的中心频率,实现了甲烷在 1653.73 nm 吸收峰的快速扫描测量。图 7 为该仪器的结构原理图,所设计的腔长为 33 cm,高反镜的反射率大于 0.99998,理论空腔衰荡时间为 55 μs ,实验测得的空腔衰荡时间为 40 μs 。通过质量流量计控制流速为 100 mL/min,腔内压力保持在 97.33 kPa。

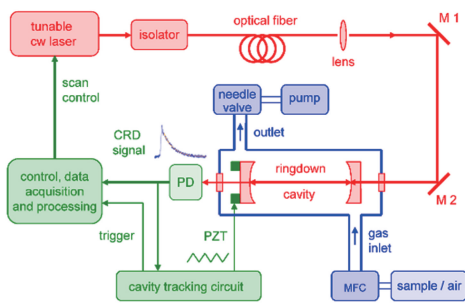


图 7 基于 CRDS 的大气甲烷测量仪^[96]

Fig. 7 Schematic of atmospheric methane measuring instrument based on CRDS^[96]

Allan 方差计算结果显示,该系统吸收系数的检测限为 8×10^{-8} cm^{-1} ,对应的甲烷浓度检测限为 2.5×10^{-9} 。图 8 所示为该系对大气甲烷进行三天连续观测结果,观测结果显示大气中的甲烷浓度呈现日周期变化,即每天夜晚和中午均会在短时间

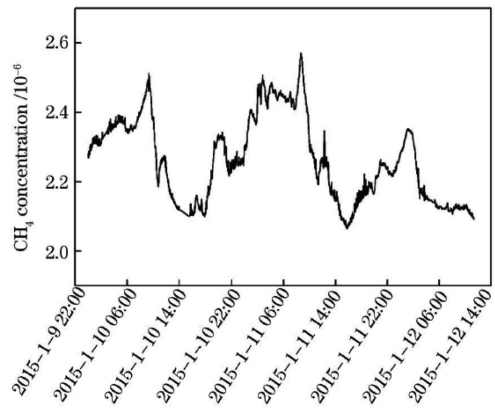


图 8 大气甲烷浓度连续监测结果^[96]

Fig. 8 Results of continuous monitoring of atmospheric methane concentration^[96]

内出现甲烷浓度上升现象。

4.2 青藏高原气体廓线探测

青藏高原是地球的第三极、亚洲水塔,供养了 10 条大江(长江、黄河、恒河等),是全球近 1/5 人口的水源地。近 50 年来,青藏高原地区冰川退缩、湖泊扩张,导致了严重的自然灾害(如冰崩等)和剧烈的天气模式变化^[106-110]。第二次青藏高原科学考察的相关研究结果显示,亚洲水塔正逐渐走向失衡,迫切需要建立三维立体式水循环观测网络来探寻其失衡机制。水汽稳定同位素(如 H_2^{18}O 等)是开展水循环观测的最佳示踪分子^[111-118],而垂直维度上的水汽稳定同位素原位在线测量需要降低温度、大气压、浓度等参数急剧变化的影响,这也是构建水循环监测网络的瓶颈。

水汽同位素在线测量方法主要有两种:同位素比值质谱法(IRMS)和 CRDS 方法,其中 IRMS 的测量精度高(0.001%),但是仪器笨重,运行条件要求高,主要应用于实验室标定测量;CRDS 方法的测量精度稍低(0.01%~0.1%),但是结果简单,易于小型化,被广泛应用于外场测量^[119-121]。国外较早地开展了利用 CRDS 测量水汽同位素($\delta^{18}\text{O}$ 等)的研究,最有代表性的是 Picarro、Los Gatos Research、Tiger Optics 三家公司,其研发的系列产品已基本垄断了全球市场。2018 年,中国科学院青藏高原所高晶团队利用搭载于系留气球平台上的 Picarro L2130-i,测量了西藏林芝市鲁朗地区、珠峰大本营地区的水汽同位素垂直廓线(3~6 km),初步了解了水汽与大气边界层的交互机制以及冰川上部大气温度变化对水汽日变化的影响。但是,在进行海拔垂直廓线探测(海拔为 3~10 km,环境温

度为 $-3 \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 大气压强为 $700 \sim 200\text{ mbar}$, $1\text{ mbar}=100\text{ Pa}$) 时, 发现商用 Picarro 产品存在一些问题: 1) 量程窄, 测量下限偏高; 2) 取样压力过高; 3) 腔体温度要求苛刻。针对以上国外商用仪器存在的问题以及高精度青藏高原气体廓线测量仪器国产化的需求, 安光所自主研制了高精度球载 CRDS 测量设备, 并测量了青藏高原冻土区、湿地地区的大气甲烷浓度廓线。

图 9(a) 为研制的基于球载 CRDS 甲烷垂直廓线测量系统原理图, 该系统由气体采样、主控电路、

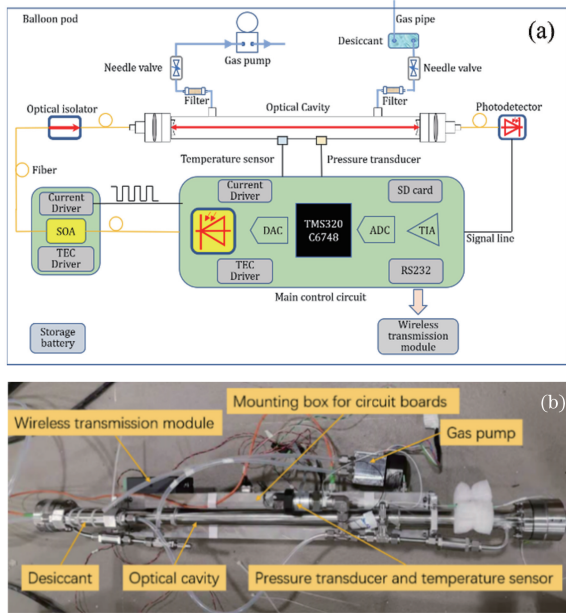


图 9 基于球载 CRDS 的甲烷垂直廓线测量系统^[89]。

(a) 系统原理图; (b) 系统实物图

Fig. 9 Methane vertical profile measurement system based on balloon-borne CRDS^[89]. (a) System principle diagram; (b) physical diagram of the system

光路控制等部分组成。通过气泵收取大气, 气体经过硅胶干燥剂去除水汽, 再经过过滤器去除固体颗粒物, 最终进入光腔。DFB 激光器 (NEL, NLK1U5EAAA) 由基于 TI 的 DSP TM320C6748 芯片设计的主控电路驱动输出中心频率为 6047 cm^{-1} 的激光经过半导体放大器 (SOA; Thorlabs, BOA1082P) 进行光功率放大, 再经过光纤光隔离器 (FOPTO) 进入由高反射率 ($R > 0.9999$) 反射镜组成的光学谐振腔内, 腔长为 700 mm , 腔纵模间隔为 214.3 MHz , 光腔束腰半径为 0.45 mm 。系统实物如图 9(b) 所示。

该系统于 2019 年 4 月在西藏鲁朗地区搭载系留球对海拔 $3300 \sim 7000\text{ m}$ 范围内的甲烷浓度进行了测量, 获得了这一海拔范围内甲烷浓度的垂直分布数据。搭载了该系统的试验现场照片如图 10 所示。



图 10 第二次青藏高原综合科考鲁朗系留球试验现场^[89]

Fig. 10 The site of the second Qinghai-Tibet Plateau comprehensive scientific research test by captive balloon at Lulang^[89]

图 11 所示为该系统在上升过程中海拔约 5250 m 处及下降过程中海拔约 5600 m 处的甲烷吸收光谱数据, 拟合残差在 $\pm 0.5\%$ 内, 计算得到对应的甲烷浓度为别为 1.919×10^{-6} 和 1.884×10^{-6} 。

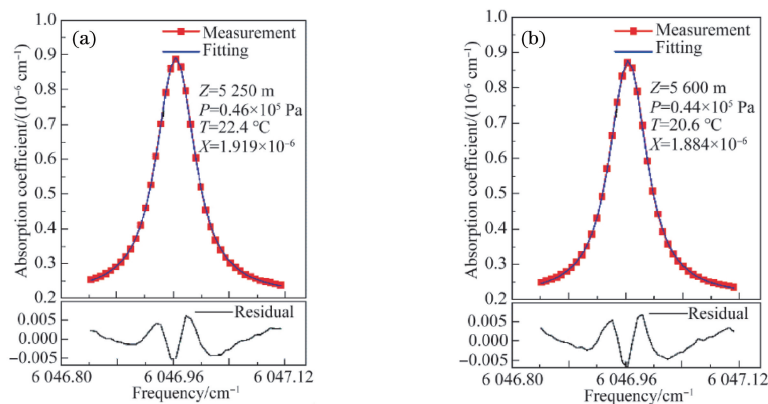


图 11 光谱测量与拟合结果^[89]。(a) 上升过程中海拔约 5250 m 处; (b) 下降过程中海拔约 5600 m 处

Fig. 11 Spectral measurement and fitting results^[89]. (a) At 5250 m altitude during the ascent; (b) at 5600 m altitude during the descent

图 12 所示为在鲁朗地区海拔 3300~7000 m 范围内的甲烷浓度垂直分布测量结果,这一范围内甲烷

浓度范围为 $1.88 \times 10^{-6} \sim 1.96 \times 10^{-6}$ 。上升过程与下降过程测量结果的不一致可能来自大气对流影响。

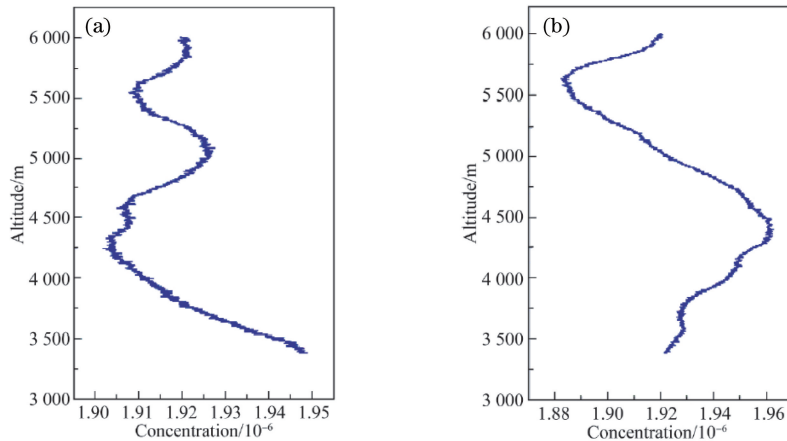


图 12 甲烷浓度垂直分布测量结果^[89]。(a)上升过程;(b)下降过程

Fig. 12 Measurement results of vertical distribution of methane concentration^[89].

(a) During the ascent; (b) during the descent

此外,安光所研究团队已完成小型化球载 CRDS 水汽同位素测量原理样机的研制,并计划在西藏林芝市鲁朗地区进行水汽同位素高精度探测。

4.3 深海溶解气体及其同位素探测

深海关键溶解气体(如甲烷、二氧化碳等)的浓度定量对研究深海极端生态环境及演化,揭示地球内部物质运输、海洋酸化等全球变化机制具有重要意义^[122-124]。然而长期以来,由于受到深海探测技术的限制,一直采用间歇式保真采样的分析方式,难以满足深海原位溶解气体的快速、连续观测需求,且成本高、误差大,并不能很好地还原深海环境动态变化的全貌。因此,为了更深入地了解深海生命、环境和地质过程,需要能实现长时间、实时、原位观测的溶解气体传感器。

目前的原位探测溶解气体手段主要包括电化学传感、直接光学传感和间接通过膜分离技术的气相测量技术,比如水下质谱、半导体气敏传感、红外光谱测量,国外近 20 年来对深海原位气体传感器开展了一系列的研究,并开始了商品化样机的生产,如 Contros 公司的 Hydro 系列、Franatech 公司的 METS 等,也有相关团队将研制的传感器布放在深海指定观测位置进行连续监测。但是,国内在该方面的研究工作尚处于起步阶段,且研制的传感器存在一些局限性,尚没有一种原位传感器在灵敏度、稳定性、响应时间、功耗、体积等方面能够完全满足深海溶解气体测量需求。深海甲烷的浓度在 nmol/L 量级,目前基于 CRDS 技术的原位甲烷传感器的检出限可以满足海底甲烷的日常变化检测需求,对了

解深海甲烷产生、消耗和迁移过程,为寻找可燃冰等海洋资源以及评估全球气候变化等具有重要意义^[125-127]。

为了获取溶解在海水中的甲烷气体,安光所利用高分子介质膜分离富集待测气体。具有疏水透气性的高分子介质膜可以渗透溶解在液体的小分子(如 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 等分子)中。根据 Henry 定律,气液平衡时气体压力与溶解在溶液中的分子浓度之间存在比例关系,比例因子是与温度和压力相关的 Henry 常数,因此,通过测量经高分子介质膜渗透的甲烷气相分压,可以反演出深海溶解甲烷气体的浓度。

图 13 为安光所研制的深海溶解甲烷原位分析系统工作原理图,该系统包括基于高分子介质膜的水汽分离装置、CRDS 测量装置与主控电路。水汽

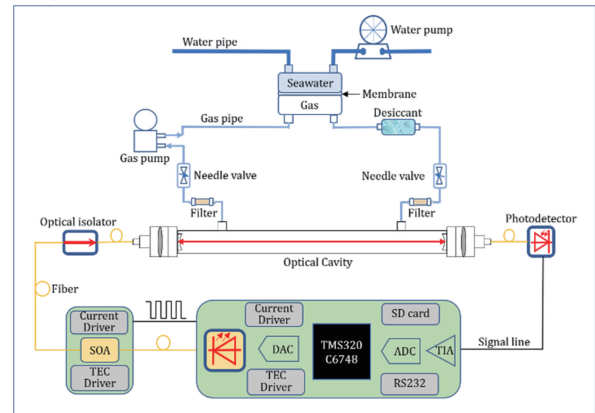


图 13 深海溶解甲烷原位分析系统原理图^[88]

Fig. 13 Schematic of *in situ* analysis system for deep-sea dissolved methane^[88]

分离装置由高分子介质膜、钛合金烧结块、水泵、气泵、干燥剂和过滤器组成。CRDS 测量装置包括激光器、光学谐振腔、光隔离器、半导体放大器、探测器等。主控电路使用 TMS320C6748 芯片,具有激光器驱动、测量腔温压控制、数据采集、在线处理和存储等功能。

由于深海作业环境对仪器的体积和功耗具有严格的要求,因此对占据较大空间的腔体进行优化设计。采用柱形一体化的垂直发射和垂直接收设计形式,优化后的光腔腔长为 350 mm,外径为 20 mm,内径为 10 mm。所使用的高反镜反射率 $R > 0.9999$,腔纵模间隔为 429 MHz,光腔束腰半径为 0.32 mm。图 14 为光腔的三维设计图。

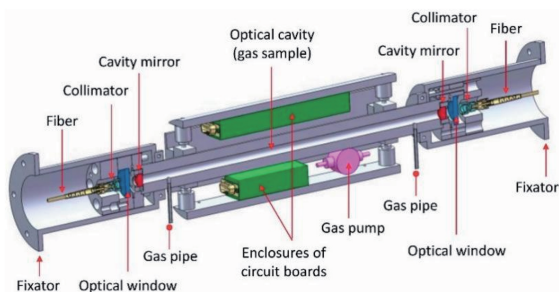


图 14 光学谐振腔 3D 设计图^[88]

Fig. 14 3D design drawing of optical cavity^[88]

CRDS 测量装置中选择中心频率 6047 cm^{-1} 作为甲烷吸收谱线,为避免邻近水汽吸收峰的干扰,经过高分子介质膜的气体都进行水汽干燥处理。但仪器在水下作业一定时间后,不可避免地会出现干燥剂失效现象,从而导致进入光腔内的气体仍含有水汽。在这种情况下,采用甲烷与水的双峰拟合可以较好地消除水汽干扰。图 15 所示为在体积分数为 0.3% 水汽干扰的情况下,分别利用甲烷单峰拟合和甲烷与水汽双峰拟合的结果,发现双峰拟合的残差比单峰拟合降低了一个数量级。

利用安光所研制的 AIOFM 型 CRDS 甲烷测量仪对环境大气中的甲烷气体进行测量,并与商用仪器 Picarro G2131-i 甲烷 CRDS 测量仪的同步测量结果进行了对比,测试结果如图 16 所示。对比结果显示安光所研制的仪器与成熟的商用仪器具有高度的一致性。

AIOFM 型 CRDS 甲烷测量仪于 2019 年 6 月 25 日至 2019 年 7 月 15 日搭载深海勇士号在南海海深 3570 m 处进行了甲烷原位测量,测量结果将于近期发表。值得注意的是,光腔内测得的甲烷气体浓度可根据 Henry 定律换算成海水溶解甲烷浓

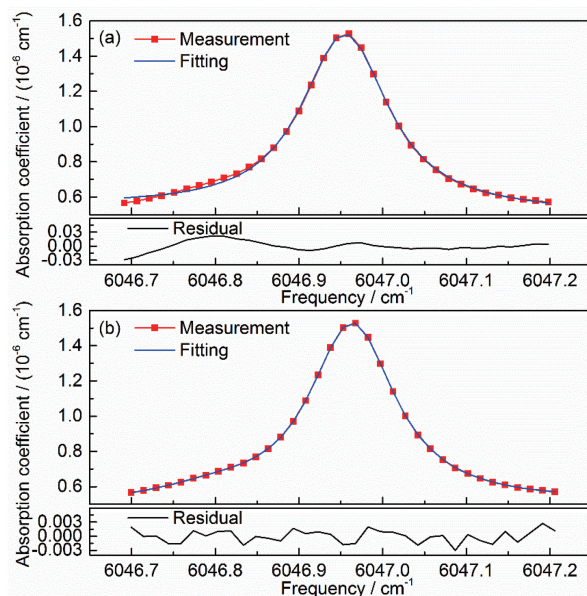


图 15 在有水汽干扰情况下,甲烷吸收谱线拟合结果及其残差^[88]。(a) 不包含水汽光谱拟合;(b) 包含水汽光谱拟合

Fig. 15 In the case of water vapor interference, the results of methane spectral fitting and its residual^[88]. (a) Without water vapor spectral fitting; (b) with water vapor spectral fitting

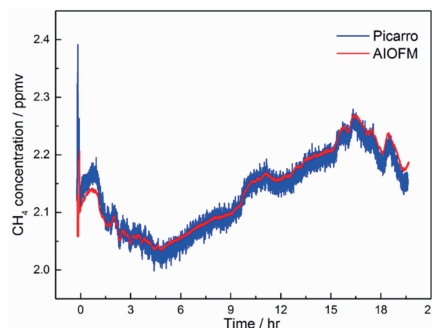


图 16 研制的 AIOFM 甲烷测量仪与商用 Picarro 甲烷测量仪的大气甲烷浓度测量结果对比^[88]

Fig. 16 Compared with the measurement results of atmospheric methane concentration by the AIOFM methanometer and the commercial Picarro methanometer^[88]

度,而 Henry 定律与海水成分、温度、压力有关,因此深海复杂多变的环境成了 CRDS 技术应用于精确测量深海溶解气体浓度的阻碍。尽管 CRDS 测量腔内气体具有大于 10^{-10} cm^{-1} 的灵敏度,但要想获得高精度的深海溶解甲烷气体浓度,就需要对高分子介质膜的分子渗透特性进行更完善的理论与实验研究。

针对深海溶解 CO_2 气体,安光所研制的深海关

键溶解气体二氧化碳及其同位素高灵敏度激光原位分析系统于 2020 年 3 月 9 日至 2020 年 4 月 2 日, 搭载深海勇士号于南海深度 2005 m 处进行了测试, 测试结果将于近期发表。

5 总结与展望

近年来, 高灵敏分子探测技术发展飞速, 对检测能力的要求从 10^{-6} cm^{-1} 量级提升到了 10^{-9} cm^{-1} 甚至 10^{-12} cm^{-1} 量级。CRDS 是一种新兴的分子探测技术, 经过近 40 年的发展, CRDS 技术已在高灵敏分子探测方面展现出优势。目前 CRDS 技术研究主要集中在连续波腔衰荡光谱学、频率锁定连续波腔衰荡光谱学、光反馈腔衰荡光谱学、光外差腔衰荡光谱学、噪声免疫腔增强光外差分子光谱学等方面。上述技术研究不断推动着 CRDS 技术在检测范围与灵敏度上的进步。

针对 CRDS 应用的研究主要集中在镜面反射率测量、分子吸收线参数精密测量、环境大气监测、人体呼气 CH_4/CO 检测、血液 NO 检测、同位素探测等。安光所从 2014 年开始研究 CRDS, 针对不同应用环境及检测需求, 先后研制出环境大气温室气体探测、青藏高原气体廓线探测和深海溶解气体及其同位素探测原理样机, 部分仪器的性能参数超过国外垄断公司的成熟产品。

随着对 CRDS 技术的深入研究, 对极其微量的分子或极端环境下的分子探测逐渐成为研究热点。例如, 为了缓解制造成本大、操作难度大的加速器质谱仪测量压力, 研制出体积相对较小、操作方便的 CRDS 同位素测量仪器成为一种可行的解决方案^[51, 53, 128-130]。在不久的将来, 利用 CRDS 技术测量地质年鉴中的 ^{14}C 丰度, 以及用于判断陨石来源的陨石 ^{13}C 同位素将成为可能。在对地外环境的探测中, 随着基于 CRDS 仪器的稳定性不断提高, 其在对例如月球南极水冰同位素的测量, 以及火星等行星同位素的测量中将发挥重要作用^[131-133]。

参 考 文 献

- [1] Gao K L, Duan A M, Chen D L, et al. Surface energy budget diagnosis reveals possible mechanism for the different warming rate among Earth's three poles in recent decades[J]. Science Bulletin, 2019, 64(16): 1140-1143.
- [2] Sastri A R, Christian J R, Achterberg E P, et al. Perspectives on *in situ* sensors for ocean acidification research[J]. Frontiers in Marine Science, 2019, 6:

653.

- [3] Li S, Lucey P G, Milliken R E, et al. Direct evidence of surface exposed water ice in the lunar polar regions [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(36): 8907-8912.
- [4] Wandt J, Lee J, Arrigan D W M, et al. Ionophore-assisted electrochemistry of neutral molecules: oxidation of hydrogen in an ionic liquid electrolyte [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(21): 6910-6914.
- [5] Qi J. Preparation of gas sensitive fabrics through *in situ* polymerization of aniline and its gas sensing property[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013: 1-12.
戚暨. 苯胺原位聚合法制备气敏织物及其气体传感性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013: 1-12.
- [6] Sun J. Review of research progress and pretreatment methods of gas chromatography-mass spectrometry technology [J]. Modern Chemical Research, 2017(9): 4-5.
孙静. 气相色谱-质谱联用技术研究进展及前处理方法综述[J]. 当代化工研究, 2017(9): 4-5.
- [7] 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.
- [8] Tan Y, Wang J, Tao L G, et al. Precise parameters of molecular absorption lines from cavity ring-down spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911002.
谈艳, 王进, 陶雷刚, 等. 光腔衰荡光谱方法测量分子的高精密谱线参数[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911002.
- [9] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. Review of Scientific Instruments, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [10] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, et al. CW cavity ring down spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 1997, 264(3/4): 316-322.
- [11] Chen H, Winderlich J, Gerbig C, et al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO_2 and CH_4) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(2): 375-386.
- [12] Crosson E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor [J]. Applied Physics B, 2008, 92(3): 403-408.

- [13] Butler T J, Miller J L, Orr-Ewing A J. Cavity ring-down spectroscopy measurements of single aerosol particle extinction. I. The effect of position of a particle within the laser beam on extinction[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126 (17): 174302.
- [14] Butler T J, Mellon D, Kim J, et al. Optical-feedback cavity ring-down spectroscopy measurements of extinction by aerosol particles[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113 (16): 3963-3972.
- [15] Long D A, Wójtcwicz S, Miller C E, et al. Frequency-agile, rapid scanning cavity ring-down spectroscopy (FARS-CRDS) measurements of the (30012) \leftarrow (00001) near-infrared carbon dioxide band[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 161: 35-40.
- [16] Leshchishina O, Kassi S, Gordon I E, et al. High sensitivity CRDS of the $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ band of oxygen near 1.27 μm : extended observations, quadrupole transitions, hot bands and minor isotopologues [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2010, 111 (15): 2236-2245.
- [17] Liu G L. Absorption spectral line parameters of water and nitrous oxide from cavity ring-down spectroscopy[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019: 1-14.
刘古良. 光腔衰荡光谱法测量水分子及一氧化二氮分子的吸收光谱参数[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019: 1-14.
- [18] Sahay P, Scherrer S T, Wang C. Measurements of the weak UV absorptions of isoprene and acetone at 261–275 nm using cavity ringdown spectroscopy for evaluation of a potential portable ringdown breath analyzer[J]. Sensors (Basel), 2013, 13(7): 8170-8187.
- [19] Crosson E R, Ricci K N, Richman B A, et al. Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: determination of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ for carbon dioxide in human breath[J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(9): 2003-2007.
- [20] Fritsch T, Hering P, Mürzt M. Infrared laser spectroscopy for online recording of exhaled carbon monoxide: a progress report[J]. Journal of Breath Research, 2007, 1(1): 014002.
- [21] Stamy K, Vaitinen O, Jaakola J, et al. Background levels of hydrogen cyanide in human breath measured by infrared cavity ring down spectroscopy[J]. Biomarkers, 2009, 14(5): 285-291.
- [22] Crawford T M. Error sources in the “ring down” optical cavity decay time mirror reflectometer[J]. Proceedings of SPIE, 1985, 0540: 295-302.
- [23] Rao G N, Karpf A. High sensitivity detection of NO_2 employing cavity ringdown spectroscopy and an external cavity continuously tunable quantum cascade laser[J]. Applied Optics, 2010, 49(26): 4906-4914.
- [24] Huang K, Cassar N, Jonsson B, et al. An ultrahigh precision, high-frequency dissolved inorganic carbon analyzer based on dual isotope dilution and cavity ring-down spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(14): 8602-8610.
- [25] Dupré P. Photodissociation resonances of jet-cooled NO_2 at the dissociation threshold by CW-CRDS[J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 142(17): 174305.
- [26] Földes T, Lauzin C, Vanfleteren T, et al. High-resolution, near-infrared CW-CRDS, and *ab initio* investigations of N_2O -HDO[J]. Molecular Physics, 2015, 113(5): 473-482.
- [27] Campargue A, Kassi S, Mondelain D, et al. Detection and analysis of three highly excited vibrational bands of $^{16}\text{O}_3$ by CW-CRDS near the dissociation threshold [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 152: 84-93.
- [28] Richard L, Mondelain D, Kassi S, et al. Collision-induced absorption and electric quadrupole transitions of N_2 by OF-CEAS near 4.0 μm and CRDS near 2.1 μm [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2019, 226: 138-145.
- [29] Kassi S, Stoltmann T, Casado M, et al. Lamb dip CRDS of highly saturated transitions of water near 1.4 μm [J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 148(5): 054201.
- [30] Burkart J, Kassi S. Absorption line metrology by optical feedback frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy[J]. Applied Physics B, 2015, 119(1): 97-109.
- [31] Desbois T, Ventrillard I, Romanini D. Simultaneous cavity-enhanced and cavity ringdown absorption spectroscopy using optical feedback[J]. Applied Physics B, 2014, 116(1): 195-201.
- [32] Levenson M D, Paldus B A, Spence T G, et al. Optical heterodyne detection in cavity ring-down spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 290(4/5/6): 335-340.
- [33] Cao L, Wang C M, Chen Y Q, et al. Theoretical investigation of optical heterodyne cavity ring down

- spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(12): 6354-6359.
- 曹琳, 王春梅, 陈扬骏, 等. 光外差腔衰荡光谱理论[J]. *物理学报*, 2006, 55(12): 6354-6359.
- [34] Silander I, Hausmaninger T, Axner O. Model for in-coupling of etalons into signal strengths extracted from spectral line shape fitting and methodology for predicting the optimum scanning range: demonstration of Doppler-broadened, noise-immune, cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy down to $9 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$ [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2015, 32(10): 2104-2114.
- [35] Curtis E A, Barwood G P, Huang G, et al. Ultra-high-finesse NICE-OHMS spectroscopy at 1532 nm for calibrated online ammonia detection [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2017, 34(5): 950-958.
- [36] Zhao G, Hausmaninger T, Schmidt F M, et al. High resolution ultra-sensitive trace gas detection by use of cavity-position-modulated sub-Doppler NICE-OHMS-application to detection of acetylene in human breath [J]. *Physics*, 2018, 99(4), 779-791.
- [37] Zhou Y T, Zhao G, Liu J X, et al. Theoretical analysis of direct measurement of atmospheric samples based on NICE-OHMS technology [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(3): 706-711.
- 周月婷, 赵刚, 刘建鑫, 等. 基于 NICE-OHMS 技术进行大气压气样直接检测的理论分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 706-711.
- [38] Morville J, Romanini D, Kachanov A A, et al. Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2004, 78(3/4): 465-476.
- [39] Burkart J, Romanini D, Kassi S. Optical feedback frequency stabilized cavity ring-down spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(16): 4695-4698.
- [40] Burkart J, Romanini D, Kassi S. Optical feedback stabilized laser tuned by single-sideband modulation [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(12): 2062-2064.
- [41] Cygan A, Lisak D, Masłowski P, et al. Pound-Drever-Hall-locked, frequency-stabilized cavity ring-down spectrometer [J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2011, 82(6): 063107.
- [42] Ehlers P, Johansson A C, Silander I, et al. Use of etalon-immune distances to reduce the influence of background signals in frequency-modulation spectroscopy and noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2014, 31(12): 2938-2945.
- [43] Silander I, Hausmaninger T, Ma W G, et al. Doppler-broadened mid-infrared noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy based on an optical parametric oscillator for trace gas detection [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(4): 439-442.
- [44] Fleurbaey H, Yi H M, Adkins E M, et al. Cavity ring-down spectroscopy of CO_2 near $\lambda = 2.06 \mu\text{m}$: accurate transition intensities for the Orbiting Carbon Observatory-2 (OCO-2) "strong band" [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020, 252: 107104.
- [45] Long D, Reed Z, Fleisher A, et al. High-accuracy near-infrared carbon dioxide intensity measurements to support remote sensing [J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(5): e2019GL086344.
- [46] Fleisher A J, Adkins E M, Reed Z D, et al. Twenty-five-fold reduction in measurement uncertainty for a molecular line intensity [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(4): 043001.
- [47] Yi H M, Liu Q N, Gameson L, et al. High-accuracy $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line intensities in the $2 \mu\text{m}$ wavelength region measured by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 206: 367-377.
- [48] Fleisher A J, Long D A, Yi H M, et al. Accurate optical measurements of stable and radioactive carbon isotopologues of CO_2 [C]//*Light, Energy and the Environment 2018 (E2, FTS, HISE, SOLAR, SSL)*, Singapore. Washington, D.C.: OSA, 2018: EW3A.2.
- [49] Ghysels M, Liu Q N, Fleisher A J, et al. A variable-temperature cavity ring-down spectrometer with application to line shape analysis of CO_2 spectra in the 1600 nm region [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(4): 1-13.
- [50] Reed Z D, Long D A, Fleurbaey H, et al. Comb-locked cavity-ringdown spectroscopy for molecular transition frequency measurements below 1×10^{-12} relative uncertainty [C]//*Conference on Lasers and Electro-Optics*, Washington, D. C. Washington, D.C.: OSA, 2020: SM1M.4.
- [51] Long D A, Fleisher A J, Liu Q, et al. Ultra-sensitive cavity ring-down spectroscopy in the mid-infrared spectral region [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1612-1615.
- [52] Fleisher A J, Long D A, Liu Q N, et al. Towards the robust trace detection of radiocarbon via linear absorption spectroscopy [C]//*Conference on Lasers*

- and Electro-Optics, San Jose, California. Washington, D.C.: OSA, 2017: SF1M.2.
- [53] Fleisher A J, Long D A, Liu Q N, et al. Optical measurement of radiocarbon below unity fraction modern by linear absorption spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8 (18): 4550-4556.
- [54] Dai D X, Sun F G, Kang L, et al. A cavity ring down spectroscopic setup for high Rep. rate real time measurement[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 1997(6): 481-486.
戴东旭, 孙福革, 康路, 等. 高重复频率实时采集的光腔衰荡光谱[J]. 化学物理学报, 1997(6): 481-486.
- [55] Zhao D F. Spectroscopy study of several free radicals by cavity ringdown[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009: 1-21.
赵东锋. 光腔衰荡光谱技术研究若干自由基的光谱[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009: 1-21.
- [56] Pan H, Cheng C F, Sun Y R, et al. Laser-locked, continuously tunable high resolution cavity ring-down spectrometer[J]. The Review of Scientific Instruments, 2011, 82(10): 103110.
- [57] Gong Z Y, Sun M X, Wang C, et al. Optimization and evaluation of a breath acetone analyzer for diabetes diagnosis using cavity ringdown spectroscopy (CRDS) at 266 nm [J]. Diabetes Technology & Therapeutics, 2014, 16: A96-A97.
- [58] Guo R M, Teng J H, Cao K, et al. Comb-assisted, Pound-Drever-Hall locked cavity ring-down spectrometer for high-performance retrieval of transition parameters[J]. Optics Express, 2019, 27 (22): 31850-31863.
- [59] Wu H, Chen J, Liu A W, et al. Cavity ring-down spectroscopy measurements of ambient NO_3 and N_2O_5 [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2020, 33(1): 1-7.
- [60] Wu H, Stolarczyk N, Stolarczyk N, et al. Comb-locked cavity ring-down spectroscopy with variable temperature[J]. Optics Express, 2019, 27 (26): 37559-37567.
- [61] Hu C L, Perevalov V I, Cheng C F, et al. Optical-optical double-resonance absorption spectroscopy of molecules with kilohertz accuracy[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(18): 7843-7848.
- [62] Hua T P, Sun Y R, Wang J, et al. Frequency metrology of molecules in the near-infrared by NICE-OHMS[J]. Optics Express, 2019, 27 (5): 6106-6115.
- [63] Zhao G. Design and optimization of ultrasensitive noise-immune cavity enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2018: 91-99.
赵刚. 超灵敏噪声免疫腔增强光外差分子光谱系统的设计与优化[D]. 太原: 山西大学, 2018: 91-99.
- [64] Ma W G, Zhou Y T, Zhao G, et al. Review on noise immune cavity enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911007.
马维光, 周月婷, 赵刚, 等. 噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术综述[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911007.
- [65] Jia M Y, Zhao G, Hou J J, et al. Research and data processing of double locked cavity ringdown absorption spectroscopy [J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(12): 128701.
贾梦源, 赵刚, 侯佳佳, 等. 双重频率锁定的腔衰荡吸收光谱技术及信号处理[J]. 物理学报, 2016, 65(12): 128701.
- [66] Jia M Y. Investigation of trace gas detection based on noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2018: 31-41.
贾梦源. 基于噪声免疫腔增强光外差分子光谱的痕量气体检测技术研究[D]. 太原: 山西大学, 2018: 31-41.
- [67] Zhou Y T, Liu J X, Guo S J, et al. Laser frequency stabilization based on a universal sub-Doppler NICE-OHMS instrumentation for the potential application in atmospheric lidar[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(3): 1807-1814.
- [68] Yang L, Lin H, Feng X J, et al. Saturation cavity ring-down spectrometry using a dynamical relaxation model[J]. Optics Express, 2019, 27 (3): 1769-1776.
- [69] Yang L, Lin H, Plimmer M D, et al. Measurement of the spectral line positions in the $2\nu_3$ R(6) manifold of methane [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2020, 245: 106888.
- [70] Yang L, Lin H, Feng X J, et al. Lineshape parameter measurement of the $2\nu_3$ R1 manifold of methane using cavity ring-down spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(S1): 299-300.
杨雷, 林鸿, 冯晓娟, 等. 光腔衰荡光谱仪测量甲烷 $2\nu_3$ 带 R1 支光谱线型参数[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(S1): 299-300.
- [71] Zhou S, Han Y L, Li B C. Pressure optimization of an EC-QCL based cavity ring-down spectroscopy instrument for exhaled NO detection [J]. Applied

- Physics B, 2018, 124(2): 1-8.
- [72] Zhou S, Han Y L, Li B C. Trace moisture measurement with 5.2 μm quantum cascade laser based continuous-wave cavity ring-down spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(12): 3848-3852.
周胜, 韩艳玲, 李斌成. 5.2 μm 量子级联激光器光腔衰荡光谱技术的痕量水汽检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(12): 3848-3852.
- [73] Zhou S, Han Y L, Li B C. Calibration method of pressure gauges based on cavity ring-down spectroscopy technique [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(4): 1031-1035.
周胜, 韩艳玲, 李斌成. 基于光腔衰荡光谱技术的压力计校准方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(4): 1031-1035.
- [74] Qu Z C, Gao C M, Han Y L, et al. Detection of chemical warfare agents based on quantum cascade laser cavity ring-down spectroscopy [J]. Chinese Optics Letters, 2012, 10(5): 050102.
- [75] Qu Z C, Li B C, Han Y L. Cavity ring-down spectroscopy for trace ammonia detection [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2012, 31(5): 431-436.
曲哲超, 李斌成, 韩艳玲. 基于量子级联激光器光腔衰荡光谱技术的痕量氨气检测[J]. 红外与毫米波学报, 2012, 31(5): 431-436.
- [76] Zhao T K, Qu Z C, Han Y L, et al. Two optical feedback schemes for cavity ring-down technique for high reflectivity measurements[J]. Chinese Physics Letters, 2010, 27(10): 100701.
- [77] Gao L F, Li B C, Xiong S M. Experimental investigation of reflectivity measurement for cavity mirror at middle infrared by cavity ring-down spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(4): 1078-1081.
高丽峰, 李斌成, 熊胜明. 光腔衰荡技术测中红外腔镜反射率的实验研究[J]. 中国激光, 2010, 37(4): 1078-1081.
- [78] Gao L F, Xiong S M, Li B C, et al. Analysis of reflectivity measurement by cavity ring-down spectroscopy [J]. High Power Laser & Particle Beams, 2005, 17(3): 335-338.
高丽峰, 熊胜明, 李斌成, 等. 用光腔衰荡技术测量镜片的反射率[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(3): 335-338.
- [79] Li Z Y, Hu R Z, Xie P H, et al. Simultaneous measurement of NO and NO₂ by a dual-channel cavity ring-down spectroscopy technique [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(6): 3223-3236.
- [80] Wang D, Hu R Z, Xie P H, et al. Measurement of nitrogen pentoxide in nocturnal atmospheric based on cavity ring-down spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(9): 0901001.
王丹, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于腔衰荡光谱技术测量夜间大气中五氧化二氮[J]. 光学学报, 2017, 37(9): 0901001.
- [81] Hu R Z, Wang D, Xie P H, et al. Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO₂ measurement [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(2): 0230006.
胡仁志, 王丹, 谢品华, 等. 二极管激光腔衰荡光谱技术测量大气 NO₂ [J]. 光学学报, 2016, 36(2): 0230006.
- [82] Jin H W, Hu R Z, Xie P H, et al. Study on the photoacoustic technology to simultaneous *in situ* detection of the cavity ring-down spectrum for multi-optical parameters [J]. IEEE Photonics Journal, 2020, 12(2): 1-11.
- [83] Wang D, Hu R Z, Xie P H, et al. A novel calibration method for atmospheric NO₃ radical via high reflectivity cavity [J]. Measurement Science and Technology, 2020, 31(8): 085801.
- [84] Jin H W, Hu R Z, Xie P H, et al. Photo-acoustic technology applied to ppb level NO₂ detection by using low power blue diode laser [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(7): 070703.
靳华伟, 胡仁志, 谢品华, 等. 适用于 ppb 量级 NO₂ 检测的低功率蓝光二极管光声技术研究[J]. 物理学报, 2019, 68(7): 070703.
- [85] Lin C, Hu R Z, Xie P H, et al. Simultaneous measurement of nitrogen dioxide and organic nitrate based on thermal dissociation cavity ring-down spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(12): 1201003.
林川, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于热解腔衰荡光谱技术对二氧化氮和有机硝酸酯同步测量研究[J]. 光学学报, 2020, 40(12): 1201003.
- [86] Wu S Y, Hu R Z, Xie P H, et al. Real-time measurement of NO_y (total reactive nitrogen oxide) by cavity ring down spectrometer (CRDS) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1661-1667.
吴盛阳, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于腔衰荡光谱技术(CRDS)对大气总活性氮氧化物(NO_y)的实时测量[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1661-1667.
- [87] Wang D, Xie P H, Hu R Z, et al. Progress of measurement of atmospheric NO₃ radicals [J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2015, 10(2): 102-116.

- 王丹, 谢品华, 胡仁志, 等. 大气环境 NO_3 自由基探测技术研究进展 [J]. 大气与环境光学学报, 2015, 10(2): 102-116.
- [88] Yuan F, Hu M, He Y B, et al. Development of an *in situ* analysis system for methane dissolved in seawater based on cavity ringdown spectroscopy [J]. Review of Scientific Instruments, 2020, 91(8): 083106.
- [89] Yuan F, Gao J, Yao L, et al. Development of highly sensitive balloon-borne methane measurement system based on cavity ringdown spectroscopy [J]. Optics and Precision Engineering, 2020, 28(9): 1881-1892.
- 袁峰, 高晶, 姚路, 等. 球载 CRDS 高灵敏度甲烷测量系统的研制 [J]. 光学精密工程, 2020, 28(9): 1881-1892.
- [90] Li Z Y, Xie P H, Hu R Z, et al. Observations of N_2O_5 and NO_3 at a suburban environment in Yangtze River Delta in China: estimating heterogeneous N_2O_5 uptake coefficients [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 95: 248-255.
- [91] Li Z Y, Hu R Z, Xie P H, et al. Intercomparison of *in situ* CRDS and CEAS for measurements of atmospheric N_2O_5 in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 613/614: 131-139.
- [92] Chen B, Sun Y R, Zhou Z Y, et al. Ultrasensitive, self-calibrated cavity ring-down spectrometer for quantitative trace gas analysis [J]. Applied Optics, 2014, 53(32): 7716-7723.
- [93] Chen B, Wang J, Sun Y R, et al. Broad-range detection of water vapor using cavity ring-down spectrometer [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015, 28(4): 440-444.
- [94] Chen B, Kang P, Li J Y, et al. Quantitative moisture measurement with a cavity ring-down spectrometer using telecom diode lasers [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015, 28(1): 6-10.
- [95] Chen B, Zhou Z Y, Kang P, et al. Trace carbon monoxide detection with a cavity ring-down spectrometer [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(4): 971-974.
- 陈兵, 周泽义, 康鹏, 等. 光腔衰荡光谱方法探测痕量一氧化碳气体 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4): 971-974.
- [96] Sun L Q, Chen B, Kan R F, et al. High-sensitivity rapidly swept cavity ringdown spectroscopy for monitoring ambient CH_4 [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(9): 0930002.
- 孙丽琴, 陈兵, 阚瑞峰, 等. 高灵敏度快速扫描光腔衰荡光谱方法探测大气 CH_4 含量 [J]. 光学学报, 2015, 35(9): 0930002.
- [97] Astel A, Walna B, Szczepaniak I K K, et al. Application of chemometry to the comparison of atmospheric precipitation pollution profiles in urban and ecologically protected areas [J]. Chemia Analytyczna, 2006, 51(3): 377-389.
- [98] Yang X, Lan Y, Meng J, et al. Effects of maize stover and its derived biochar on greenhouse gases emissions and C-budget of brown earth in Northeast China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(9): 8200-8209.
- [99] Bi Z, Zhou Z Y, Wang D F, et al. Research progress of reference materials for atmospheric background greenhouse gases measurement [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(6): 97-102.
- 毕哲, 周泽义, 王德发, 等. 大气本底温室气体测量标准物质研究进展 [J]. 化学分析计量, 2014, 23(6): 97-102.
- [100] Zhao X D, Wu L, Wang J, et al. Concentration variation and law of greenhouse gases in National Station for Background Atmospheric Monitoring, Menyuan, Qinghai, China and compare with Xining [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 233: 052044.
- [101] Lee S J, Song S K, Han S B. Influence of greenhouse gases on radiative forcing at urban center and background sites on Jeju Island using the atmospheric radiative transfer model [J]. Atmosphere 2017, 27(4): 423-433.
- [102] Nyfeler P, Schanda R, Moret H, et al. Measurements of greenhouse gases at Beromunster tall-tower station in Switzerland [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2016, 9(6): 2603-2614.
- [103] Gomez-Pelaez A J, Ramos R, Cuevas E, et al. Atmospheric CO_2 , CH_4 , and CO with the CRDS technique at the Izaña Global GAW station: instrumental tests, developments, and first measurement results [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(4): 2043-2066.
- [104] Morgan E J, Lavrič J V, Seifert T, et al. Continuous measurements of greenhouse gases and atmospheric oxygen at the Namib Desert Atmospheric Observatory [J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2015, 8(2): 1511-1558.
- [105] Berhanu T A, Satar E, Schanda R, et al. Measurements of greenhouse gases at Beromünster tall tower station in Switzerland [J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2015, 8(10): 10793-10822.
- [106] Gao J, Yao T, Masson-Delmotte V, et al.

- Collapsing glaciers threaten Asia's water supplies [J]. *Nature*, 2019, 565(7737): 19-21.
- [107] Yao T D, Thompson L, Yang W, et al. Different glacier status with atmospheric circulations in Tibetan Plateau and surroundings [J]. *Nature Climate Change*, 2012, 2(9): 663-667.
- [108] Zhang G Q, Yao T D, Piao S L, et al. Extensive and drastically different alpine lake changes on Asia's high plateaus during the past four decades [J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, 44(1): 252-260.
- [109] Farinotti D, Longuevergne L, Moholdt G, et al. Substantial glacier mass loss in the Tien Shan over the past 50 years [J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(9): 716-722.
- [110] Yao T D, Chen F H, Cui P, et al. From Tibetan Plateau to third pole and pan-third pole [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2017, 32(9): 924-931.
姚檀栋, 陈发虎, 崔鹏, 等. 从青藏高原到第三极和泛第三极 [J]. *中国科学院院刊*, 2017, 32(9): 924-931.
- [111] Wu X J, Wang X S, Wang Y, et al. Origin of water in the Badain Jaran Desert, China: new insight from isotopes [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2017, 21(9): 4419-4431.
- [112] Wang G X, Qian J, Cheng G D. Current situation and prospect of the ecological hydrology [J]. *Advance in Earth Sciences*, 2001, 16(3): 314-323.
王根绪, 钱鞠, 程国栋. 生态水文科学研究的现状与展望 [J]. *地球科学进展*, 2001, 16(3): 314-323.
- [113] Zhang Y C, Sun H Y, Shen Y J, et al. Application of hydrogen and oxygen stable isotopes technique in the water depletion of ecosystems [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2012, 32(3): 289-293.
张玉翠, 孙宏勇, 沈彦俊, 等. 氢氧稳定同位素技术在生态系统水分耗散中的应用研究进展 [J]. *地理科学*, 2012, 32(3): 289-293.
- [114] Cui J P, Tian L D, Liu Q, et al. Signal of Typhoon Phailin from Indian Ocean captured by atmospheric water vapor isotope, central Tibetan Plateau [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(35): 3526-3532.
崔江鹏, 田立德, 刘琴, 等. 青藏高原中部大气水汽稳定同位素捕捉到印度洋台风“费林”信号 [J]. *科学通报*, 2014, 59(35): 3526-3532.
- [115] Yao T D, Ding L F, Pu J C, et al. The characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ during snowfall in Tanggula Mountain area of Qinghai-Tibet Plateau and its relationship with water vapor source [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1991, 36(20): 1570-1573.
姚檀栋, 丁良福, 蒲建辰, 等. 青藏高原唐古拉山地区降雪中 $\delta^{18}\text{O}$ 特征及其与水汽来源的关系 [J]. *科学通报*, 1991, 36(20): 1570-1573.
- [116] An W L, Hou S G, Zhang W B, et al. Corrigendum: possible recent warming hiatus on the northwestern Tibetan Plateau derived from ice core records [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 46863.
- [117] Liu J, Liu W, An Z, et al. Different hydrogen isotope fractionations during lipid formation in higher plants: implications for paleohydrology reconstruction at a global scale [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19711.
- [118] Liu J F, Xiao C D, Ding M H, et al. Observing and modeling the atmospheric water vapor isotopes in south hemisphere and their implication of water cycle [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2014, 36(6): 1440-1449.
柳景峰, 效存德, 丁明虎, 等. 南极科考断面水汽同位素观测与模拟及其反映的水循环信息 [J]. *冰川冻土*, 2014, 36(6): 1440-1449.
- [119] Lis G, Wassenaar L I, Hendry M J. High-precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(1): 287-293.
- [120] Gupta P, Noone D, Galewsky J, et al. Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23(16): 2534-2542.
- [121] Kei Y. Stable water isotopes in climatology, meteorology, and hydrology: a review [J]. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 2015, 93(5): 513-533.
- [122] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [123] Valentine D L, Kastner M, Wardlaw G D, et al. Biogeochemical investigations of marine methane seeps, Hydrate Ridge, Oregon [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2005, 110(G2): G02005.
- [124] Ruppel C D, Kessler J D. The interaction of climate change and methane hydrates [J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, 55(1): 126-168.
- [125] Sun C Y, Zhao H, He H C, et al. *In-situ* detection of ocean floor seawater and gas hydrate exploration in the South China Sea [J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(6): 225-241.
孙春岩, 赵浩, 贺会策, 等. 海洋底水原位探测技术与中国南海天然气水合物勘探 [J]. *地学前缘*, 2017, 24(6): 225-241.

- [126] Garcia M L, Masson M. Environmental and geologic application of solid-state methane sensors [J]. *Environmental Geology*, 2004, 46(8): 1059-1063.
- [127] Isern A R. National science foundation's ocean observatory initiative[J]. *Sea Technology*, 2005, 46(6): 55-59.
- [128] McCartt A D, Ognibene T, Bench G, et al. Measurements of carbon-14 with cavity ring-down spectroscopy[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2015, 361: 277-280.
- [129] Genoud G, Lehmoskoski J, Bell S, et al. Laser spectroscopy for monitoring of radiocarbon in atmospheric samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(19): 12315-12320.
- [130] Terabayashi R, Saito K, Sonnenschein V, et al. Mid-infrared cavity ring-down spectroscopy using DFB quantum cascade laser with optical feedback for radiocarbon detection [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, 59(9): 092007.
- [131] Chen Y, Mahaffy P, Holmes V, et al. Near infrared cavity ring-down spectroscopy for isotopic analyses of CH₄ on future Martian surface missions [J]. *Planetary and Space Science*, 2015, 105: 117-122.
- [132] Bauska T K, Walters G, Gázquez F, et al. Online differential thermal isotope analysis of hydration water in minerals by cavity ringdown laser spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(1): 752-759.
- [133] Chen Y, Lehmann K K, Kessler J, et al. Measurement of the ¹³C/¹²C of atmospheric CH₄ using near-infrared (NIR) cavity ring-down spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(23): 11250-11257.