

doi: 10.3788/gzxb20144304.0430003

N_2O 的离轴腔增强吸收光谱检测技术

董燕婷, 吴志伟, 周卫东

(浙江师范大学 信息光学研究所, 浙江 金华 321004)

摘 要: 基于离轴腔增强光谱检测技术, 以可调谐近红外半导体激光器作激光光源, 以反射率为 99.97% 平凹镜组成的光学谐振腔作吸收池, 建立了高灵敏度离轴腔增强光谱污染气体检测系统, 获得了 N_2O 气体在 $6\,561.39\text{ cm}^{-1}$ 的吸收光谱. 通过对不同浓度 N_2O 样品气体吸收光谱测量, 建立了气体浓度与光谱线强度的关系, 讨论了气体压强与光谱线宽、检测灵敏度等问题. 研究表明, 离轴腔增强光谱检测技术的检测极限达到了 86 ppm, 是一种设备成本低、操作方便、灵敏度较高、稳定性良好的吸收光谱技术, 可以很好地实现微量气体的快速检测.

关键词: 光谱学; 离轴入射腔增强光谱检测技术; 高灵敏度; N_2O

中图分类号: O433.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)04-0430003-5

N_2O Measurement Using Off-axis Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

DONG Yan-ting, WU Zhi-wei, ZHOU Wei-dong

(Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Based on the Off-axis Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OA-CEAS) technique, a high sensitivity pollution gas detection system was made by using a tunable near infrared diode laser as light source and a high finesse optical cavity with two plan-concave mirrors of reflectivity of 97.97% as absorption cell. The absorption spectra of N_2O gas mixtures centered at $6\,561.39\text{ cm}^{-1}$ were obtained. The relationship between the absorption intensity and gaseous concentration was obtained by recording the absorption spectra of N_2O gas mixtures at different concentration. The line-width of absorption spectroscopy vs the gas pressure and the detection limit was discussed as well. The minimum detection concentration was found to be 86 ppm using this cavity enhanced absorption spectroscopy system. Indicating the cavity enhanced absorption spectroscopy is a sensitive, easy manipulated, robust and simplified technique, which can be used for rapid gas analysis.

Key words: Spectroscopy; Off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy; Sensitivity; N_2O

OCIS Codes: 310.0300; 300.1030

0 引言

N_2O 是重要的氮氧化物, 经常用作火箭、飞机发动机助燃剂, 也是重要的麻醉剂, 广泛用于牙科和小手术中. 另一方面 N_2O 气体已经成为人类排放的首要消耗臭氧层物质之一, 还是形成酸雨的物质之一, 并引起光化学烟雾, 是主要的空气污染物之一, 对环境和人体健康的危害极大; 此外 N_2O 还是一种强大的温室效应气体, 与二氧化碳 (CO_2) 相比, 虽然在大气中含量很低,

但其单分子增温趋势却是 CO_2 的 310 倍, 对全球气候的增温效应在未来将越来越显著. 伴随着工业化进程的加快, 有关氮氧化物的环境污染引起社会各界越来越广泛的重视, 也提出对其进行实时监控的需求.

近年来, 陆续出现了若干高灵敏气体吸收光谱技术, 像腔衰荡光谱 (Cavity Ring-down Spectroscopy, CRDS)、腔增强吸收光谱 (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS)、以及积分腔光谱 (Integrated Cavity Output Spectroscopy, ICOS) 等等. 相对于直接

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 61178034)、浙江师范大学国家级大学生创新创业活动计划和浙江师范大学创新团队资助

第一作者: 董燕婷 (1992-), 女, 本科生, 主要研究方向为激光光谱检测. Email: 113781005@qq.com

导师 (通讯作者): 周卫东 (1966-), 男, 研究员, 博士, 主要研究方向为激光光谱与激光技术. Email: wdzhou@zjnu.cn

收稿日期: 2013-01-01; 录用日期: 2013-11-19

<http://www.photon.ac.cn>

吸收光谱技术,高灵敏光谱技术的有效吸收光程可达到数千米,均成功地在低浓度痕量气体检测中得到了应用.其中腔增强吸收光谱技术^[1-5]由于具有实验装置简单、成本低、易于操作、灵敏度高等优点,获得了较快的发展,显示出了较传统光谱吸收检测技术的巨大优势和发展前景,并衍生出了多种类型的腔增强吸收光谱方法,例如基于激光光源的光学反馈腔增强吸收光谱^[6-8](Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy,OF-CEAS),离轴入射腔增强吸收光谱技术(Off-Axis Cavity-Enhanced Absorption Spectrometer,OA-CEAS)^[9-10]锁模腔增强吸收光谱技术(Mode Locked Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)^[11]等,以及基于非相干宽带光源的腔增强吸收光谱技术^[12-13](Incoherent Broad-Band Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy,IBBCEAS)等.在OA-CEAS光谱技术中,激光与腔轴成一小角度入射高Q值腔中,在腔内激发很多且较弱(与TEM₀₀模相比)的高阶横模(TEM_{mn}),模式间隔(m+n)倍小于TEM₀₀,避免了正轴入射时腔内仅有若干个模式能耦合而形成分立的模式结构.由于光腔模式密度大,这时能很好地减小干涉对光的透射的影响,光波长可近似认为连续透过.

目前CEAS技术已成功应用于CO、CO₂、乙炔、HONO、NO、NO₂以及N₂O等氮氧化物气体的检测.由于N₂O气体在中红外波长处的基频吸收比近红外光波段的泛频吸收有更强的吸收线强,目前采用CEAS光谱技术检测N₂O的研究主要集中在利用N₂O气体在中红外波段的吸收^[14-18],而采用近红外光CEAS技术检测N₂O气体的报道则几乎没有.2003年Li^[14]使用中红外色心激光器和N₂O在波长2.86 μm(3 490.059 cm⁻¹)处的吸收峰,获得了0.6 ppmv的检测极限,最小可检测吸收为2×10⁻⁶ cm⁻¹;2008年Kasyutich^[15]采用差频技术产生的中红外激光以及N₂O在2 203.733 cm⁻¹处的基频吸收,采用CEAS技术检测N₂O,也获得了0.6 ppmv的检测极限;2010年,Maisons^[16]采用量子级联激光器和复杂的带反馈腔长控制的V型腔结构,在2 239.754 cm⁻¹吸收峰获得了(35 ppb)3×10⁻⁹ cm⁻¹的最小可探测吸收;2011年,Hamilton^[17]同样采用量子级联激光器和光学反馈控制V型腔结构,在1 275.49 cm⁻¹吸收峰也获得了类似(322 ppb)5.5×10⁻⁸ cm⁻¹的最小可探测吸收;2013年,Arévalo-Martínez^[18]等使用商用化仪器DLT-100 N₂O/CO分析仪检测N₂O获得小于40 ppb的检测极限,但除采用离轴腔增强吸收光谱技术,没有透露具体的技术细节.

尽管中红外波段N₂O气体有更强的吸收,有利于提高CEAS的检测极限,然而该波段光电探测器灵敏

度较低,又对检测极限的提高产生一定的限制,另外,通常中红外波段的激光器和探测器价格都很昂贵,而且常常都需要制冷,使用不便.而在近红外光谱波段,除激光器和探测器价格较低、使用方便外,该波段的光电探测器比中红外波段具有的更高灵敏度,也更容易获得具有更高反射率的光学腔镜,从而提高腔增强技术中的有效吸收光程和检测微弱透射光的能力,有利于提高近红外波段腔增强技术检测N₂O的检测极限.本文采用在光通讯中广泛应用的近红外二极管激光器,获得N₂O气体在6 561.39 cm⁻¹(即1 524.67 m)处的吸收谱线以及N₂O气体在不同浓度和压强下的吸收光谱,讨论了吸收光谱强度与谱线宽度、粒子数浓度的关系,验证了利用简单的近红外腔增强吸收光谱技术检测N₂O的可行性,并得到了86 ppm的检测极限.

1 原理

当激光光束以偏离光轴方式入射到一个由两块球面高反射率组成的稳定球面腔中,在两腔镜的曲率半径r相同的条件下(r₁=r₂=r),假设激光光束在谐振腔中经多次往返后与自身重合,满足“re-entrant”条件,即mθ=2nπ时,往返光束在反射镜面上形成同心圆分布的光斑点,其中m表示光束在腔内的往返次数,与腔的结构有关,n为任意正整数,式中θ为反射镜面上相邻两光斑与同心圆圆心形成的夹角,可由公式cos θ=1-L/r求得,L为谐振腔腔长.真空腔中,折射率等于1,这时腔相邻纵模间隔(自由光谱区)即会由1/2L变为1/2mL,与正轴入射相比减小到原来的1/m.自由光谱区变小,耦合激发的腔模密度显著增加.

OA-CEAS^[19-20]是基于上述原理发展的一种高灵敏吸收光谱技术,当模式密度达到一定程度时,此时的高反射腔镜可以被看成是“White cell”或“Herriott cell”.根据Beer-Lambert吸收定律,频率为ν,光强为I₀的光线通过长度为L的吸收池后,其透射光强I与入射光强I₀满足关系式

$$I = I_0(\nu) \exp(-\alpha(\nu)L) \quad (1)$$

式中α(ν)是吸收池内气体的吸收系数,且α(ν)=σ(ν)×N,σ是气体吸收截面,N是粒子数密度.光线离轴入射腔长为L的由两块曲率半径为R的高反射腔镜组成的稳定球面腔,频率为ν的光线在腔内多次反射并吸收,总的透射光强为^[21]

$$I = \frac{I_0 C_p T^2}{2[(1-R)+\alpha L]} = \frac{I_0 C_p (1-R)^2}{2[(1-R)+\alpha L]} \quad (2)$$

式中I₀代表入射光的强度,C_p是耦合系数,取值范围为0~1,取决于腔模与激光的模式耦合程度.假设模式耦合非常好,耦合系数取1,在弱吸收条件下,吸收系数α(ν)很小,单程吸收α(ν)L远小于(1-R),这时上式简化为

$$I = \frac{I_0(1-R)}{2} \left(1 - \frac{\alpha L}{1-R}\right) \quad (3)$$

式(3)表明在高精细度腔中,气体的吸收光程从单程吸收时的腔长 L 增加到有效吸收光程 $L_{\text{eff}} = L/1-R$,从而可获得极高的探测灵敏度.

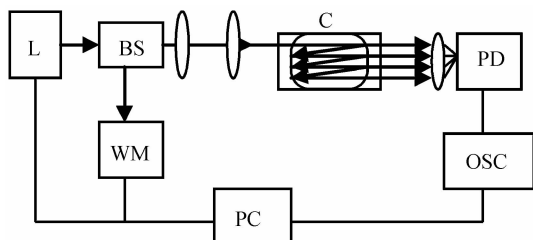
这时,气体在不同浓度下的吸收强度 A 为

$$A = \frac{\alpha L}{(1-R) + \alpha L} = \frac{\sigma N L}{(1-R) + \sigma N L} \quad (4)$$

σ 是气体吸收截面, N 是粒子数密度, L 是腔长. 因此通过测量腔后透过光强信号的相对变化即可获得相应待测气体的吸收系数,并获知测量气体的浓度.

2 实验装置

离轴入射腔增强吸收光谱的实验装置如图 1,光源为一台外腔式可调谐近红外半导体激光器(Santec公司, TSL-210H),由激光器发出的线宽小于 2 MHz 窄带激光经能量放大器后,送入光纤分束器(2:98)分为两束,其中弱光束被送到波长计中(EXFO公司,型号 WA-1500-NIR,读数准确度 0.001 cm^{-1}),能高精度实时测量激光器的工作波长或波数;另一强光束则先通过光纤隔离器,再经光准直器和两个直径 2 mm 的小孔光阑后进入由两块高反射率的平凹镜组成的光学谐振腔中,谐振腔腔长 L 为 65 cm,腔镜由 Los Getos Research 公司生产(型号 901-0010-1550),曲率半径为 1 m,直径 25.4 mm,实际测得的光谱反射率 R 在 6561.39 cm^{-1} 光波附近为 99.97%,透过光信号用探测器接收,放大后送到数字示波器采集显示,最后将示波器与计算机通过通用接口总线(GPIB)相连,进行进一步处理. 实验在室温下进行,实验时,将激光光束离轴注入到光学谐振腔中,测量谐振腔后的透过光强信号,通过测量激光波数与透过光强的关系曲线,即可获得待测气体的离轴入射腔增强吸收光谱曲线.



L, Laser; BS, Beam splitter; C, Cavity; PD, Photodiode; OSC, Oscilloscope; WM, Wavemeter; PC, Computer

图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental set up

TSL-210H 型号激光器通过调节光栅并微调腔长,实现无跳模调谐,可以通过软件设定控制扫描激光波长范围,扫描步长等参量. 腔体上连接有 MKS 公司的电容压力传感器,读数准确度 0.01 Torr ,用于配气时确定腔内气体配比. 整个实验系统由自行设计的 LabVIEW 程序控制,包括激光器的输出波数、波数扫

描范围和激光输出能量、示波器、波长计中读取数据、光谱采集和拟合处理.

3 实验结果及分析

通过 Hitran 数据库查得 N₂O 在 6561.39 cm^{-1} 处的吸收线强为 $2.14 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$,光谱压力展宽系数为 $0.098 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$,即 29 MHz/kPa . 在室温条件下,在调节好光路后,设置激光器工作的中心波数为 6561.4 cm^{-1} ,入射腔镜前激光功率 2 mW,扫描范围为 0.4 cm^{-1} ,扫描频率为 $0.05 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$. 图 2 上面是在腔内气压为 200 Pa 的条件下,利用离轴入射得到的纯净 N₂O 分子在 6561.39 cm^{-1} 的腔增强吸收光谱图,信噪比约为 27.67. 图 2 下面表示拟合曲线与实验数据的偏差,即残差图. 图 2 所示谱线是 50 次扫描后的平均光谱,实验时气体温度 296 K.

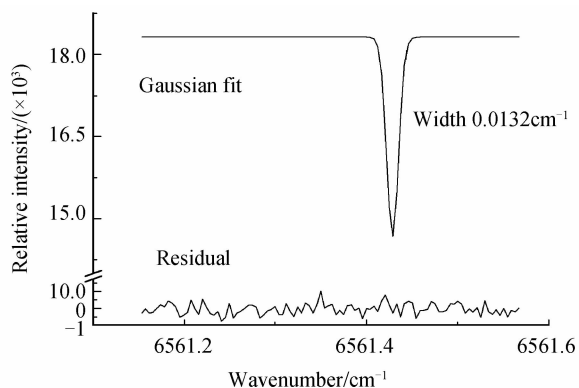


图 2 纯净 N₂O 气体 200 Pa 时典型的腔增强吸收光谱
Fig. 2 Typical cavity enhanced absorption spectroscopy of pure N₂O at 200 Pa

碰撞展宽在低气压下很小,实验气体压强 200 Pa,温度 296 K 时, N₂O 在 6561.39 cm^{-1} 处压力展宽系数 $0.098 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$,其压力展宽的 Lorentz 线宽仅 $1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$,可以忽略. 在低压时吸收谱线的宽度主要来自于多普勒展宽,温度为 $T = 296 \text{ K}$ 时,通过公式 $\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \times \nu_0 (T/M)^{1/2}$ (M 为分子量, N₂O 分子取 44) 计算得出多普勒线宽为 0.01218 cm^{-1} ,比压力展宽导致的 Lorentz 线宽高两个数量级,因此可以近似用 Gaussian 函数拟合实验数据,得到吸收峰值的谱线位置在 6561.39 cm^{-1} ,谱线展宽为 0.0132 cm^{-1} ,比较二者,实验值与理论值仅偏离 0.001 cm^{-1} ,在仪器的读数准确度误差范围内.

在相同的实验条件下,使谐振腔内 N₂O 的粒子数密度不变(即保持腔内 200 Pa 的纯净 N₂O 气体不变),通过增加在腔内 N₂ 气体压强,研究了气体压强与谱线展宽的关系. 图 3 为腔内压强分别是 2 kPa, 20 kPa 时,用 Lorentz 函数对实验数据进行所得的腔增强吸收光谱光谱图. 从图中可以看到由于碰撞展宽,气体谱线宽度随压强的升高而变宽.

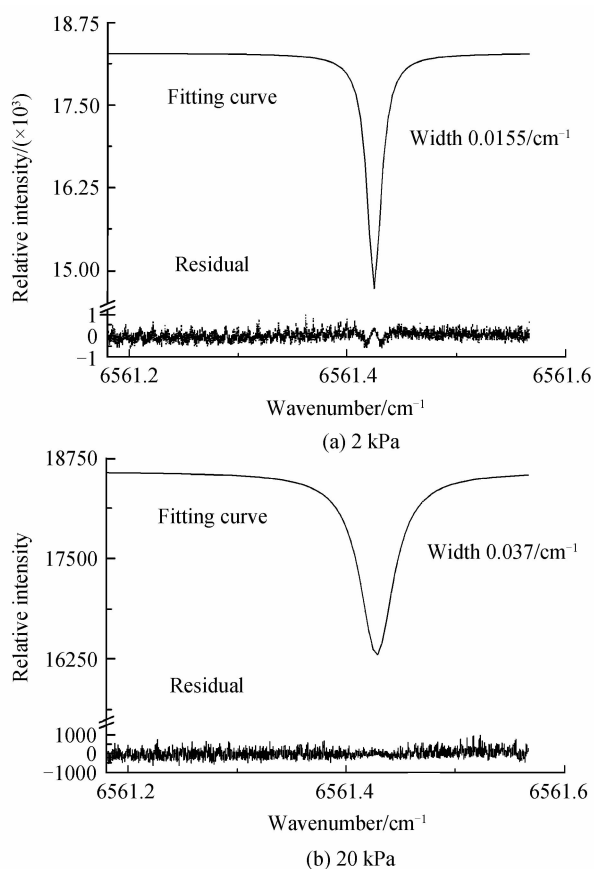


图3 不同压强下 N_2O 的腔增强吸收光谱,混合气体中 N_2O 分压为 200 Pa

Fig. 3 CEAS of gas mixture of N_2O and N_2 at different total pressure with 200 Pa N_2O

保持腔内 N_2O 分压强不变,通过充入 N_2 ,分别测量了腔内压强分别是 200 Pa, 2 000 Pa, 20 000 Pa, 50 000 Pa 时的 6561.39 cm^{-1} 吸收谱线线宽,根据拟合得到的谱线宽度,作出不同压强下 N_2O 分子的谱线宽度与总气体压强的关系曲线,如图 4 所示,线性拟合相关系数 R^2 为 0.998 4,非常接近 1,表明碰撞展宽与压强具有很好的线性关系,拟合斜率为 33 MHz/kPa,与 Hitran 数据库中压力展宽系数 29 MHz/kPa 很接近.

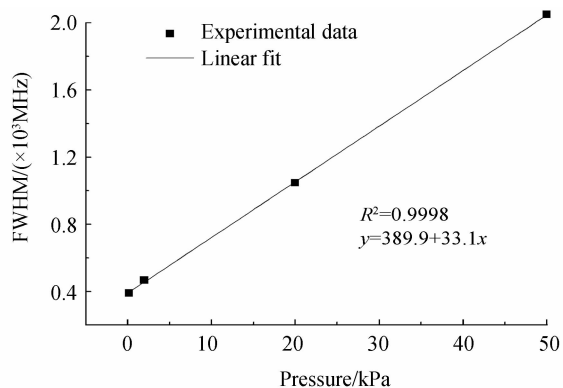


图4 N_2O 谱线展宽与压强的关系

Fig. 4 The broadening of N_2O spectrum at different pressure

本文还记录了 N_2O 和 N_2 混合气体总气压 100 mb 不变,不同的粒子数密度时的吸收光谱,并以光谱的积分强度为纵坐标,绘出了 N_2O 在不同浓度时的吸收强度与浓度的关系,如图 5 所示,两者具有很好的线性关系,相关系数 R^2 为 0.999 5.实验得到的气体在低浓度时 ($7.83 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$) 进行 5 次重复测量的相对标准偏差为 2.95%,以 1 个标准偏差为可检测的最小吸收强度,相应的可检测的最小粒子数密度为 $2.31 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$,可检测最小吸收为 $3.2 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$,相当于最小可探测浓度 86 ppm.需要指出的是,2009 年,谭中奇等人^[22]应用近红外 CRDS 技术检测 N_2O ,获得了 $1.27 \times 10^{-8}\text{ cm}^{-1}$ 的检测限,比我们这里得到的 $3.2 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ 更好.然而腔增强吸收光谱技术与腔衰荡吸收光谱技术相比,可以省去了昂贵的声光调制器或电光调制器,以及腔镜扫描装置,实验设备相对简单,操作方便.另外 CRDS 技术对光腔的调节和稳定性也有更严格的要求,而 CEAS 技术鲁棒性好,更适合在较恶劣环境下使用.

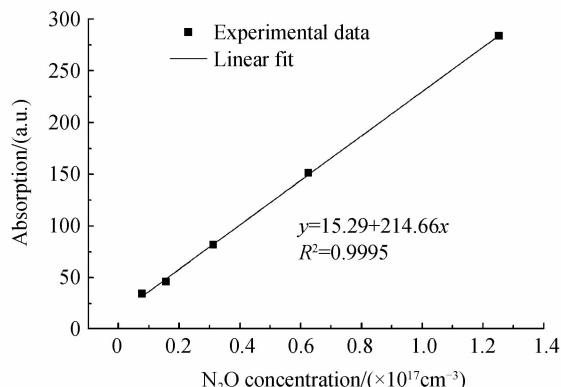


图5 吸收强度与 N_2O 气体粒子数密度的关系

Fig. 5 Absorption intensity of N_2O spectrum at different number density

4 结论

本文以近红外可调谐半导体激光器作光源,结合离轴腔增强吸收光谱技术,得到了 N_2O 在 6561.39 cm^{-1} 附件的腔增强吸收光谱,腔内压强与气体碰撞展宽的关系,以及腔增强光谱吸收强度与吸收分子粒子数密度的关系.实验结果表明,该系统可以探测低至 86 ppm 的 N_2O 气体浓度,并可以通过提高腔镜反射率进一步提高探测极限.虽然本文的检测结果与目前报道的采用中红外激光技术得到的检测限尚有一定的差距,但是在近红外光谱波段,除激光器和探测器价格较低、使用方便外,该波段的光电探测器比中红外波段具有的更高灵敏度,也更容易获得具有更高反射率的腔镜,有利于后续研究中进一步提高近红外波段腔增强技术检测 N_2O 的检测灵敏度.

参考文献

- [1] ENGELN R, BERDEN G, PEETER G, *et al.* Cavity enhanced absorption and enhanced absorption magnetic rotation spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, **69**(11): 3763-3769.
- [2] O'KEEFE A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, **293**(5-6): 331-336.
- [3] O'KEEFE A, SCHERER J J, PUAL J B. CW Integrated cavity output spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, **307**(5-6): 343-349.
- [4] PEETERS R, BERDEN G, APITULEY A, *et al.* Open-path gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2000, **71**(2): 231-236.
- [5] WOJTAS J, MIKOLAJCZYK J, BIELECKI Z. Aspects of the application of cavity enhanced spectroscopy to nitrogen oxides Detection[J]. *Sensors*, 2013, **13**(6): 7570-7598.
- [6] MOTTO-ROS V, DURAND M, MORVILLE J. Extensive characterization of the optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy(OF-CEAS) technique; ringdown-time calibration of the absorption scale[J]. *Applied Physics B*, 2008, **91**(1): 203-211.
- [7] HAMILTON D J, NIX M G D, BARAN S G, *et al.* Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy (OF-CEAS) in a ring cavity[J]. *Applied Physics B*, 2010, **100**(2): 233-242.
- [8] GORROTXATEGI-CARBAJO P, FASCI E, VENTRILLARD I, *et al.* Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum-cascade laser yields the lowest formaldehyde detection limit[J]. *Applied Physics B*, 2013, **110**(3): 309-314.
- [9] KASYUTICH V L, MARTIN P A, HOLDSWORTH R J, *et al.* An off-axis cavity-enhanced absorption spectrometer at 1605nm for the 12CO₂/13CO₂ measurement [J]. *Applied Physics B*, 2006, **85**(2-3): 413-420.
- [10] KASYUTICH V L, CANOSA-MAS C E, PFRANG C, *et al.* Off-axis continuous-wave cavity-enhanced absorption spectroscopy of narrow-band and broadband absorbers using red diode lasers[J]. *Applied Physics B*, 2002, **75**(6-7): 755 - 761.
- [11] GHERMAN T, DANIELE R. Mode locked cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2002, **10**(19): 1033-1042.
- [12] SVEN E, FIEDLER H A. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **271**(3-4): 284-294.
- [13] LING Liu-yi, QIN Min, XIE Pin-hua, *et al.* Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of HONO and NO₂ with a LED optical source [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(14): 140703-7.
- 凌六一, 秦敏, 谢品华, 等. 基于 LED 光源的非相干宽带腔增强吸收光谱技术探测 HONO 和 NO₂[J]. *物理学报*, 2012, **61**(14): 140703-7.
- [14] LI Shao-cheng, YU Qing-xu. Cavity enhanced absorption spectroscopy for N₂O detection at 2.86mm using a continuous tunable color center laser[J]. *Chinese Optics Letters*, 2003, **1**(06): 361-363.
- [15] KASYUTICH V L, HOLDSWORTH R J, MARTIN P A. Mid-infrared laser absorption spectrometers based upon all-diode laser difference frequency generation and a room temperature quantum cascade laser for the detection of CO, N₂O and NO[J]. *Applied Physics B*, 2008, **92**(2): 271 - 279.
- [16] MAISONS G, GORROTXATEGI CARBAJO P, CARRAS M, *et al.* Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum cascade laser [J]. *Optics Letters*, 2010, **35**(21): 3607-3609.
- [17] HAMILTON D J, ORR-EWING A J. A quantum cascade laser-based optical feedback cavity-enhanced absorption spectrometer for the simultaneous measurement of CH₄ and N₂O in air[J]. *Applied Physics B*, 2011, **102**(4): 879-890.
- [18] ARÉVALO-MARTÍNEZ D L, BEYER M, KRUMBHOLZ M, *et al.* A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N₂O, CO and CO₂: performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR) [J]. *Ocean Science Discussions*, 2013, **10**: 1281-1327.
- [19] PAUL J B, LAPSON L, ANDERSON J G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment[J]. *Applied Optics*, 2001, **40**(27): 4904-4910.
- [20] WOJTAS J, CZYZEWSKI A, STACEWICZ T, *et al.* Cavity enhanced spectroscopy for NO₂ detection[C]. SPIE, 2005, **5954**: 59540R.
- [21] BAKHIRKIN Y A, KOSTEREV A A, ROLLER C, *et al.* Mid-infrared quantum-cascade -laser-based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic NO detection[J]. *Applied Optics*, 2004, **43**(11): 2257-2266.
- [22] TAN Zhong-qi, LONG Xing-wu, HUAGN 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.