引用格式: LIU Zi-di, ZHENG Kai-yuan, ZHANG Hai-peng, *et al*. Off-axis Integrated Cavity-enhanced Infrared Laser Carbon Dioxide Sensor System[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, **49**(11):1149014 刘梓迪,郑凯元,张海鹏,等,离轴积分腔增强红外激光二氧化碳传感系统[J].光子学报,2020,**49**(11):1149014

离轴积分腔增强红外激光二氧化碳传感系统

# 刘梓迪,郑凯元,张海鹏,郑传涛,王一丁

(吉林大学电子科学与工程学院集成光电子学国家重点实验室,长春130012)

摘 要:基于离轴积分腔输出光谱技术,设计并研制了一种红外二氧化碳(CO<sub>2</sub>)传感系统.采用中心波 长为1572nm的分布式反馈激光器,选择6359.96 cm<sup>-1</sup>处 CO<sub>2</sub>的吸收谱线作为目标谱线.研制的谐振腔 长度为60 cm,测得的有效光程为1200 m.采用波长调制光谱技术与直接吸收光谱技术分别测量 CO<sub>2</sub>的 吸收光谱,前者测得的光谱信号的信噪比为130,优于后者的信噪比80.将波长调制光谱技术与离轴积 分腔技术相结合,利用 LabVIEW 软件提取二次谐波信号的幅值.利用配备的气体样品,开展了传感器 标定、稳定性及动态响应性能测试等实验.使用纯氮气(N<sub>2</sub>)进行了稳定性测试,艾伦方差表明,当平均 时间为96 s时,系统的检测下限为5.1×10<sup>-6</sup>;当气体流速为500 sccm 时,实验测得的响应时间小于20 s. 利用该系统开展了连续16.5 h的大气 CO<sub>2</sub>浓度在线实时监测和人呼出气体中的 CO<sub>2</sub>含量检测,均呈现 出较好的性能.该系统具有易操作、响应快、灵敏度高等优点,未来可广泛应用于大气环境检测、医疗诊 断等方面.

**关键词**:气体传感器;红外吸收光谱;离轴积分腔输出光谱技术;波长调制技术;CO<sub>2</sub>检测 **中图分类号**:TN21 **文献标识码**:A **doi**:10.3788/gzxb20204911.1149014

# Off-axis Integrated Cavity-enhanced Infrared Laser Carbon Dioxide Sensor System

LIU Zi-di, ZHENG Kai-yuan, ZHANG Hai-peng, ZHENG Chuan-tao, WANG Yi-ding (State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract**: Based on the off-axis integrated cavity output spectroscopy technology, an infrared carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) sensing system was developed. A distributed feedback laser centered at 1 572 nm was used, and the absorption line of CO<sub>2</sub> at 6 359.96 cm<sup>-1</sup> was selected as the target line. The length of the resonant cavity developed is 60 cm, and the measured effective optical path is 1 200 m. Using the wavelength modulation spectroscopy technique and the direct absorption spectroscopy technique to measure the absorption spectrum of CO<sub>2</sub>, the signal-to-noise ratio of the spectral signal of the former was 130, which was better than the latter's signal-to-noise ratio of 80. The wavelength modulation technology was combined with the off-axis integrating cavity technology, and LabVIEW software was used to extract the second harmonic amplitude. Using the equipped gas samples, performance tests such as sensor calibration, stability and dynamic response were carried out. Using pure nitrogen (N<sub>2</sub>) for stability test, Allan variance showes that the detection limit of the system is  $5.1 \times 10^{-6}$  when the average time is 96 s. When the gas flow rate is 500 sccm, the experimental response time is less than 20 s. The system was used to carry out

http://www.photon.ac.cn

基金项目:国家重点研发计划(No. 2017YFB0405300),国家自然科学基金(Nos. 61775079, 61627823, 61960206004),吉林省科技发展计划(Nos. 20180201046GX, 20190101016JH, 20200401059GX)

**第一作者**:刘梓迪(1996—),女,硕士研究生,主要研究方向为腔增强吸收光谱技术及其应用.Email:liuzd18@mails.jlu.edu.cn 导师(通讯作者):郑传涛(1982—),男,教授,博士,主要研究方向为红外激光光谱学与传感系统.Email:zhengchuantao@jlu.edu.cn 收稿日期:2020-08-10;录用日期:2020-09-23

continuous online real-time monitoring of atmospheric  $CO_2$  concentration for 16.5 hours and detection of  $CO_2$  content in human breathing gas, both showing good performance. The system has the advantages of easy operation, fast response and high sensitivity, and can be widely used in atmospheric environment detection and medical diagnosis in the future.

**Key words**: Gas sensor; Infrared absorption spectroscopy; Off-axis integrated cavity output spectroscopy; Wavelength modulation; CO<sub>2</sub> detection

OCIS Codes: 280.3420; 300.6340; 300.6360; 140.5960

# 0 引言

二氧化碳(Carbon Dioxide, CO<sub>2</sub>)是空气的成分之一,占大气体积的0.03%~0.04%<sup>[1]</sup>.近年来人类活动及 工业生产的发展,向大气环境排放了大量的CO<sub>2</sub>,造成温室效应<sup>[2]</sup>,继而引发全球气候变暖、海平面上升.CO<sub>2</sub> 也是人呼出气体的主要成分,空气中一般浓度的CO<sub>2</sub>对人体没有伤害,但高浓度的CO<sub>2</sub>会使人出现中毒等不 良反应<sup>[3]</sup>.因此,准确检测CO<sub>2</sub>浓度无论是对环境监测还是人体健康均具有重要意义.近年来,为了高灵敏检 测气体,基于气体分子的红外吸收光谱原理,人们相继报道了腔衰荡吸收光谱技术(Cavity Ring-down Absorption Spectroscopy, CRDS)<sup>[4]</sup>、腔增强吸收光谱技术(Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS)<sup>[5-7]</sup>和离轴积分腔输出光谱技术(Off-axis Integrating Cavity Output Spectroscopy, OA-ICOS)<sup>[8-9]</sup>.

离轴积分腔输出光谱技术因其具有实验操作简单、抗干扰能力强、灵敏度高、可原位实时测量等优点被 广泛关注<sup>[10]</sup>.其基本原理是激光与光轴呈一定角度入射至光学腔中,其中腔的两端放置两片高反射率的反 射镜,光线不断在腔内反射,从而达到增大光程的目的<sup>[11]</sup>.与共轴入射相比,离轴入射使得激光与腔的耦合 更加简单,更易调节<sup>[12]</sup>.2001年,PAULJB等<sup>[13]</sup>首次提出离轴积分腔输出光谱技术并用于探测O<sub>2</sub>.2013年, MARCHENKOD等<sup>[14]</sup>设计了一种基于量子级联激光器的离轴积分腔传感器,在1s的积分时间内得到NO 的检测下限为0.7×10<sup>-9</sup>.2017年,吴涛等<sup>[15]</sup>将波长调制技术与离轴积分腔输出光谱技术结合,系统对CH<sub>4</sub>的 最小可探测吸收为2.2×10<sup>-6</sup> Hz<sup>-1/2</sup>.

为了获得更高光谱信号的信噪比和更低的检测下限,本文采用离轴积分腔输出光谱技术和波长调制光 谱技术检测 CO<sub>2</sub>浓度.为了覆盖近红外波段 CO<sub>2</sub>的较强吸收线<sup>[16]</sup>,采用1572 nm 的分布式反馈(Distributed Feedback, DFB)激光器作为光源.研制了长度为 60 cm 的谐振腔,经优化后,其有效光程可达1200 m,从而 有利于降低检测下限.探测器的输出信号由数据采集卡(Data Acquisition Card, DAQ)传送至计算机的 LabVIEW 信号处理平台,进行数据处理并计算气体浓度.

# 1 CO<sub>2</sub>传感器系统结构

#### 1.1 CO2吸收线

根据 HITRAN 数据库, CO<sub>2</sub>气体分子在波数范围为6359.6~6360.5 cm<sup>-1</sup>的吸收光谱图如图1, 其中温度为300 K, 压强为1.01×10<sup>-5</sup> Pa, 计算中取光程为1200 m, CO<sub>2</sub>体积分数为1000×10<sup>-6</sup>. 当波数为6359.96 cm<sup>-1</sup>



图 1 体积分数  $1000 \times 10^{-6}$  CO<sub>2</sub>的吸收光谱图 Fig. 1 The absorption spectrum of volume fraction  $1000 \times 10^{-6}$  CO<sub>2</sub>

时,CO<sub>2</sub>的吸收达到最强,为该吸收线的中心波长.同时,仿真了在同样条件下的1%的H<sub>2</sub>O(虚线)的吸收谱线.从图1中可以观察到,在该波段内,H<sub>2</sub>O对光的吸收与1000×10<sup>-6</sup>的CO<sub>2</sub>吸收相比很小,因此不会对检测CO<sub>2</sub>造成干扰,确保了选择性.

#### 1.2 系统结构设计

传感器系统的结构如图 2,光路包括中心波长 1 572 nm 的分布式反馈激光器,激光由光纤经过光准直器 耦合进入气室,离轴入射的角度:水平角为1.4°,俯仰角为1.6°,激光器在探测的波长位置的功率为1 mW.气 室长度为 60 cm,两端各放置反射率为 99.95% 的反射镜.从积分腔透射出的光经过凸透镜和抛物面镜的会 聚,最终由探测器(PDA10CS,Thorlabs)采集,将光信号转换成电信号,传送至数据采集卡(USB-6211, National Instrument).在电学子系统中,激光器温度控制器(TED200C,Thorlabs)和激光器电流驱动器 (LDX-3220,ILX Lightwave)共同控制激光器,保证激光器稳定工作、正常输出.利用温度控制器设置激光 器的温度为 28 ℃,电流驱动器由数据采集卡控制,利用 LabVIEW 软件经由数据采集卡产生频率为 2 Hz、幅 值为 1.5 V的低频三角波信号和频率为1 kHz,幅值为 0.32 V的正弦波信号,采集卡的采样频率设置为 100 kHz. 探测器输出的电信号经过解调,最终将吸收信号显示在 LabVIEW 平台上.气路部分,使用配气系统(Series 4000,Environics)将 N₂与标准浓度的 CO₂气体样品混合至所需浓度,并通入积分腔中,配气系统流速为 500 sccm. 腔体上分别设置进气口与出气口,在出气口端连接气泵用于抽入待测气体.



DFB laser: distributed feedback laser; PM: off-axis parabolic mirror; PD: photodetector; DAQ: data acquisition card

如图 3(a),使用 Matlab 软件对谐振腔内的光路进行仿真分析.仿真中使用的条件为:谐振腔长度为 60 cm, 反射镜的直径为 2.54 cm,曲率半径为 100 cm.从仿真结果来看,耦合进入谐振腔的光束可以在谐振腔内多 次往返而不逸出腔外,从而保证整个谐振腔的稳定性,以及实现在有限的物理腔长下,得到较长的有效光 程.谐振腔的 CAD 结构如图 3(b),这样设计的优点是结构更加紧密、体积小巧轻便、方便携带.谐振腔两端 是自主设计加工的铝制零件,由两部分A、B组成,零件总长为 4.5 cm,宽为 4 cm,高为 4.5 cm,重量为 0.5 kg. 将反射镜固定在 A、B中,依靠内部密封圈的挤压实现密封,A、B两部分通过四周的内六角螺丝连接在一起, 中间部分是一根 60 cm 长的塑料管.进气口与出气口设计在零件顶部,零件底部连接光学支架固定在光学平 台上.整个谐振腔的连接处均使用符合尺寸的密封圈,保证了谐振腔的密封性和实验的可靠性.调整光路时 可将笼杆插入两端零件四周的四个通孔,避免因螺丝旋紧程度不同造成误差.自行设计的谐振腔(气室)如 图 3(c)所示.

图 2 离轴积分腔 CO2传感系统框图 Fig. 2 System structure of the OA-ICOS CO2 sensor system

光 子 学 报



图 3 谐振腔结构设计 Fig. 3 Structure of the absorption cell

# 2 传感器性能

### 2.1 直接吸收检测

采用三角波信号改变激光器驱动电流,此时激光器的波长和光强都将随之改变.当激光器的波长与气体吸收峰重叠时,由于气体的吸收作用,光强降低,探测器信号变弱,呈现出如图4(a)实线所示的形状.将图4(a)中实线去除吸收部分后,对剩余数据做线性拟合,得到图4(a)中的虚线,可视为背景信号.在气体吸收峰处,吸收部分(吸收信号)的电压值为0.2303 V(V<sub>1</sub>),未吸收(背景信号)的电压为0.287 3 V(V<sub>2</sub>).吸光度的表达式为

$$A = -\ln\left(V_1/V_2\right) \tag{1}$$

由式(1)得吸光度 A 为 0.221 14. 根据 Spectraplot 上的吸光度值对比,可以确定光程为 1 200 m. 通过公式 α=A/L 计算吸收系数,可得该吸光度对应的吸收系数为 1.8×10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>. 利用式(1)计算所有采样点的吸光 度,结果如图 4(b),然后将其做 Voigt线型拟合,得到拟合残差的标准差为 2.7×10<sup>-3</sup>. 将吸光度最大值与标准 差值作比,得到直接吸收条件下的信噪比为 80.



图4 采用体积分散1000×10<sup>-6</sup> CO2样品测得的直接吸收光谱信号及拟合信号

Fig. 4 The measured direct absorption spectral signal and data fitting using volume fraction  $1.000 \times 10^{-6}$  CO<sub>2</sub> sample

#### 2.2 调制深度优化

为了获得更好的传感特性,将波长调制技术<sup>[17]</sup>与离轴积分腔技术结合.在波长调制技术中,将高频调制 信号叠加在原扫描信号上,作为激光器的电流驱动信号.探测到的输出信号经锁相放大器解调,提取出二次 谐波信号,二次谐波信号幅值与气体浓度呈正比.本实验利用LabVIEW软件通过采集卡产生激光器的扫描 和调制信号,设置高频调制正弦信号频率为1kHz,探测器的输出信号由采集卡发送至计算机的LabVIEW 中,经过锁相放大模块提取二次谐波后计算其幅值.

为了使二次谐波幅值达到最大,需要确定一个合适的调制系数,在二次谐波幅值最大处对应的调制幅 度和调制深度称为最佳调制幅度和最佳调制深度.调制系数理论上是所选择的CO2吸收线半高半宽的2.2 倍.在该实验中,向气室通入体积分数1000×10<sup>6</sup>的CO2,调制幅度与二次谐波幅度、调制深度关系如图5, 当调制幅度为0.32 V时,二次谐波幅值达到最大,对应的最佳调制系数为3.2.



图 5 调制幅度与二次谐波幅度和调制深度的关系 Fig.5 Relationship between modulation amplitude, second harmonic amplitude and modulation depth

### 2.3 直接吸收与波长调制技术的信噪比比较

图 6 为在波长调制技术下提取出的二次谐波信号.针对体积分数1000×10°的CO<sub>2</sub>气体,二次谐波信号 的峰峰值为2.5 mV.在前5000个采样点上还未开始吸收,此处的波动与噪声有关.取前5000个点的标准差 (1σ)为0.019 256 mV.将峰峰值与标准差作比,得到波长调制条件下信噪比为130.和直接吸收条件下的信 噪比(80)相比,波长调制技术明显提高了系统的信噪比,原因是后者可通过高频调制、相关检测、优化调制 深度来最大化抑制系统噪声,从而可有效提高系统的灵敏度.



图 6 利用体积分数1000×10<sup>-6</sup> CO<sub>2</sub>气体样品测得的二次谐波信号 Fig. 6 The measured second harmonic signal using volume fraction 1000×10<sup>-6</sup> CO<sub>2</sub> sample

#### 2.4 传感器标定

通过配气系统,依次配置体积分数为0、1000×10<sup>-6</sup>、2000×10<sup>-6</sup>、3000×10<sup>-6</sup>、4000×10<sup>-6</sup>的 CO<sub>2</sub>气体样品,分别通入气室中,记录提取的二次谐波信号 幅值,配气系统的流量计误差为1%.每个采样点的采样时间为2s,对每种浓度的样品的测试时间为2min,如图7(a).对各浓度气体样品的二次谐波幅值取平均并计算出误差范围,与浓度线性拟合,结果如图7(b).通过拟合得到的体积分数(×10<sup>-6</sup>)与二次谐波幅值(mV)之间

#### 的关系式可表示为

```
y = 564.35116x - 471.73 \tag{2}
```

线性拟合优度为0.999 92.



图 7 传感器系统标定 Fig. 7 Calibration of the sensor system

#### 2.5 传感器的稳定性

为了测试系统的稳定性,向气室中通入纯N<sub>2</sub>,每2s得到一个二次谐波信号的幅值,测试时间为20min. 将锁相放大器提取出的二次谐波信号幅值代入式(2)计算出对应浓度值,结果如图8,测得的体积分数范围 为-175×10<sup>-6</sup>~180×10<sup>-6</sup>.

为进一步研究系统的检测下限,计算了系统的艾伦方差,如图9所示,横纵坐标用对数log形式表示,呈 先下降后上升的趋势.下降趋势是因为增大积分时间可以抑制系统高斯噪声并提高稳定性,然而随着积分 时间的持续增加,系统漂移的影响将变得显著,从而导致艾伦方差再次增加,使系统稳定性变差.由图9可以 看出,在100s之前,系统的主要噪声为高斯噪声,在100s之后,主要噪声为系统漂移产生的噪声.当平均时 间为2s时,系统的检测下限为61×10<sup>-6</sup>.当平均时间为96s时,达到系统的最低检测下限为5.1×10<sup>-6</sup>.





图8 检测系统对体积分数 $0 \times 10^{-6} CO_2$ 样品的稳定性测试结果 Fig.8 System stability measurement results on volume fraction  $0 \times 10^{-6} CO_2$  sample

图 9 系统的 Allan 标准差曲线 Fig.9 Allan deviation curve of the sensor system

#### 2.6 传感器的响应时间

向气室中间隔通入体积分数0×10<sup>-6</sup>和1000×10<sup>-6</sup>两种浓度的CO<sub>2</sub>样品,每个样品保持通入约2min,该操 作过程循环四次.实时记录传感系统的检测结果,结果如图10.实验中采样时间为2s,通过计算采样点的个数 可得到系统的响应时间.由图10可以看出,该系统的响应时间小于20s,具有快速响应能力.



图 10 系统的动态响应性能 Fig. 10 Dynamic response of the sensor system

#### 2.7 传感器系统参数比较

表1中分别列举了基于OA-ICOS、可调谐激光二极管吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)和石英增强光声光谱技术(Quartz-enhanced Photoacoustic Spectroscopy, QEPAS)的气体检测系统特性.通过对比,基于OA-ICOS的检测系统与基于TDLAS以及QEPAS相比,信噪比和检测下限表现良好,灵敏度较强.而从基于OA-ICOS的检测系统来看,本文设计的检测系统(第一行)的信噪比、检测下限和响应时间表现良好.除了气室体积和气体流速,响应时间还与扫描速度有关,如果增加激光器扫描速度,本系统的响应时间会相应缩短.

Table 1      Performance comparison between the OA-ICOS and TDLAS and QEPAS sensor system							tems
Technique	Gas	Laser/nm	Effective path/m	SNR	Detection $limit/(\times 10^{-6})$	Reponse time/s	Reference
OA-ICOS	$\rm CO_2$	1 572 DFB	1 200	130	5.1	<20	This paper
	$H_2O$	$1421\mathrm{DFB}$	250	—	110	—	[18]
TDLAS	$\rm CO_2$	1 572 DFB	16	—	43.8	42	[19]
QEPAS	CO <sub>2</sub>	1 580 DFB	_	12	83	—	[20]

表1 基于 OA-ICOS、TDLAS 和 QEPAS 的传感器系统参数比较 Fable 1 Performance comparison between the OA-ICOS and TDLAS and QEPAS sensor systems

# 3 传感器应用

#### 3.1 大气CO<sub>2</sub>组分的在线实时监测

通过气泵将大气抽入气室中,将该传感器系统用于实时监测大气CO<sub>2</sub>浓度.实验时间为2019年11月5日21:00至6日13:30,整个测量过程持续16.5h,平均每30s输出一个浓度值,结果如图11.



图 11 2019年11月5日21:00至6日13:30 检测的大气  $CO_2$ 浓度值 Fig.11 Atmospheric  $CO_2$  concentration measured from 21:00 on November 5, 2019 to 13:30 on November 6

图 11结果表明,从 21:00到第二天 7:00,CO<sub>2</sub>体积分数从 400×10<sup>-6</sup>逐渐下降至 200×10<sup>-6</sup>.分析原因,晚间人类活动减少,CO<sub>2</sub>排放量降低,实验时正值冬天,日出时间较晚,大多数植物叶子已经脱落,基本没有呼吸作用和光合作用;7:00到 9:30,CO<sub>2</sub>体积分数从 200×10<sup>-6</sup>上升至 900×10<sup>-6</sup>.分析原因,本段时间为早上上班时间,人类活动逐渐增多,CO<sub>2</sub>含量逐渐增高;9:30到 10:00,校园内人们活动减少,CO<sub>2</sub>体积分数下降至 600×10<sup>-6</sup>;10:00到 11:00,CO<sub>2</sub>体积分数基本稳定;11:00到 12:00,上午下班时间,外部人类活动增多,CO<sub>2</sub>含量增大.12:00以后,校园内活动减少,CO<sub>2</sub>浓度呈下降趋势.

#### 3.2 人呼出气体中的CO<sub>2</sub>含量检测

该传感器的另外一个应用是检测人体呼吸气中的 CO<sub>2</sub>含量.图12为一位女性10次呼吸气中的 CO<sub>2</sub>含量,图中每一个峰都代表着一次呼出气体实验,底部曲线为实验环境即实验室中的 CO<sub>2</sub>含量.从结果来看,呼出气体中的 CO<sub>2</sub>体积分数平均为7500×10<sup>-6</sup>;从每个峰出现与消失的时间可以看出系统能够实时快速响应 CO<sub>2</sub>的浓度变化.若将该系统制作成质量轻巧、便于携带的诊疗装置,可应用于医疗诊断等领域.



图 12 人体呼气中的 CO<sub>2</sub>浓度测量结果 Fig. 12 Measured CO<sub>2</sub> concentration results of human breath

### 4 结论

本文结合离轴积分腔输出光谱和波长调制光谱技术,研制了一种高灵敏度 CO<sub>2</sub>检测系统.设计的谐振 腔具有结构轻便、紧凑便携的特点.系统的有效光程为1.2 km,当平均时间为96 s时,最低检测下限达到 5.1×10<sup>-6</sup>,响应时间约为18 s.采用直接吸收和波长调制两种技术对 CO<sub>2</sub>进行检测,前者的信噪比为80,后者 的信噪比为130.与此同时,该基于 OA-ICOS 的检测系统与基于 TDLAS 以及 QEPAS 相比,在信噪比和检 测下限参数上表现出良好的性能.在此基础上开展了对大气 CO<sub>2</sub>浓度的实时监测和人体呼吸气中的 CO<sub>2</sub>含 量检测,传感器均表现出很好的应用价值,为进一步研制用于大气环境检测、医疗诊断等领域的高灵敏度传 感器奠定了基础.

#### 参考文献

- ROCKSTROM J, STEFFEN W, NOONE K, et al. A safe operating space for humanity[J]. Nature, 2009, 461(7263): 472-475.
- [2] MAHESH P, SREENIVAS G, RAO P V N, et al. High-precision surface-level CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) over Shadnagar, India[J]. International Journal of Remote Sensing, 2015, 36(21-22): 5754-5765.
- [3] SPRENGER M, TETZLAFF D, SOULSBY C. No influence of CO<sub>2</sub>on stable isotope analyses of soil waters with off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, 31 (5): 430-436.
- [4] O'KEEFE, ANTHONY, 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.
- [5] O'KEEFE A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, **293**(5): 331-336.
- [6] ZHENG Kai-yuan, ZHENG Chuan-tao, LIU Zi-di, et al. Near-infrared broadband cavity-enhanced sensor system for

methane detection using a wavelet-denoising assisted Fourier-transform spectrometer[J]. *Analyst*, 2018, **143**(19): 4699-4706.

- [7] ENGELN R, BERDEN G, PEETERS R, *et al.* Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, **69**(11): 3763–3769.
- [8] 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.
- [9] BAER D, GUPTA M, LEEN J B, *et al.* Environmental and atmospheric monitoring using off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS)[J]. *American Laboratory*, 2012, **44**(10):20-23.
- [10] ZHENG Kai-yuan, ZHENG Chuan-tao, HE Qi-xin, et al. Near-infrared acetylene sensor system using off-axis integrated-cavity output spectroscopy and two measurement schemes[J]. Optics Express, 2018, 26(20): 26205-26216.
- [11] ZHENG Kai-yuan, ZHENG Chuan-tao, YAO Dan, *et al.* A near-infrared C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dual-gas sensor system combining off-axis integrated-cavity output spectroscopy and frequency-division-multiplexing-based wavelength modulation spectroscopy[J]. *Analyst*, 2019, **144**(6):2003-2010.
- [12] LAI Rong. Research on gas concentration detection based on off-axis integrated cavity [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2018:1-65.

赖荣.基于离轴积分腔气体浓度检测的研究[D].南昌:南昌航空大学,2018:1-65.

- [13] 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.
- [14] MARCHENKO D, MANDON J, CRISTESCU S M, et al. Quantum cascade laser-based sensor for detection of exhaled and biogenic nitric oxide[J]. Applied Physics B, 2013, 111(3):359–365.
- [15] WU Tao, XU Dong, HE Xing-dao, *et al.* Off-axis integrated cavity output spectroscopy technique based on wavelength modulation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, **37**(8):389-398.
  吴涛, 徐冬, 何兴道, 等. 基于波长调制的离轴积分腔输出光谱技术[J]. 光学学报, 2017, **37**(8):389-398.
- [16] LIU Zhi-wei, ZHENG Chuan-tao, CHEN Chen, *et al.* A near-infrared carbon dioxide sensor system using a compact folded optical structure for deep-sea natural gas hydrates exploration[J]. *Analytical Methods*, 2018, **10**(39): 4838-4844.
- [17] ZHENG Chuan-tao, YE Wei-lin, HUANG Jian-qiang, et al. Performance improvement of a near-infrared CH<sub>4</sub> detection device using wavelet-denoising-assisted wavelength modulation technique [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 190: 249-258.
- [18] YANG Hui-nan, CHEN Ning, CHEN Jun, *et al.* Measurement of low-concentration water vapor based on off-axis integrated cavity absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, **38**(2): 0212005.
  杨荟楠,陈宁,陈军,等.基于离轴积分腔吸收光谱技术的低浓度水蒸气测量[J].光学学报,2018, **38**(2): 0212005.
- [19] LI Ya-fei, LIU Zhi-wei, ZHANG Tian-yu, *et al.* Development and application of near-infrared laser carbon dioxide gas sensor system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(5): 0514003.
  李亚飞,刘志伟,张天羽,等.近红外激光二氧化碳传感系统的研制及应用[J]. 光学学报, 2020, 40(5): 0514003.
- [20] ZHANG Jia-wei, FAN Hao, LI Shi-lun, *et al.* Optimization research on detection system for tracing CO<sub>2</sub> based on near-infrared QEPAS[J]. *Laser Journal*, 2017, **38**(10):24-27.
  张佳薇,范浩,李师轮,等. 近红外 QEPAS 痕量 CO<sub>2</sub>检测系统优化研究[J]. 激光杂志, 2017, **38**(10):24-27.

Foundation item: The National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFB0405300), National Natural Science Foundation of China (Nos. 61775079, 61627823, 61960206004), Key Science and Technology Research and Development Program of Jilin Province, China (Nos. 20180201046GX, 20190101016JH, 20200401059GX)