

# 基于离轴腔增强吸收光谱双组分 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 高灵敏度探测研究

田 兴<sup>1,2,3</sup>, 曹 渊<sup>1,3</sup>, 王静静<sup>1,3</sup>, 陈家金<sup>1</sup>, 刘 锟<sup>1</sup>, 谈 图<sup>1</sup>, 王贵师<sup>1</sup>, 高晓明<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031
2. 安徽理工大学, 深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室, 安徽 淮南 232001
3. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

**摘 要** H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 在气候变化过程中起着关键作用, 实时在线测量 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 浓度一直都是国内外学者研究的热点问题之一。利用 1.653 μm 可调谐半导体激光器作光源, 结合反射率为 99.997 6% 的两片高反射镜组成离轴腔增强吸收光谱装置, 开展了 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 的高灵敏度测量研究。离轴腔增强系统的有效吸收光程通过吸收面积-浓度关系法来标定, 吸收面积-浓度关系法的可行性首先通过已知光程的光学吸收池进行验证, 确定有效后用于标定离轴腔增强系统的有效光程。结果表明, 基长为 21 cm 的离轴腔增强系统的有效吸收光程达到了 8 626.3 m。当谐振腔内压力为 5.06 kPa 时, 利用 7 组不同浓度的 CH<sub>4</sub> 标准气体(0.2~1.4 μmol·mol<sup>-1</sup>)对系统进行了线性响应标定测试, 得到了 CH<sub>4</sub> 吸收的积分面积与浓度拟合关系曲线。系统的稳定性、可实现的最小探测灵敏度等信息通过 Allan 方差进行分析, 结果表明系统对探测 CH<sub>4</sub> 的最佳平均时间为 100 s, 最小可探测浓度极限为 7.5 nmol·mol<sup>-1</sup>; 系统对探测 H<sub>2</sub>O 的最佳平均时间为 200 s, 最小可探测浓度极限为 55 μmol·mol<sup>-1</sup>。对提高系统测量精度的数据处理方法也进行了分析研究, 结果表明相比于多次平均方法, Kalman 滤波能显著的提高测量精度, 而且缩短了系统的响应时间。最后, 利用搭建的离轴腔增强实验系统结合 Kalman 滤波数据处理方法对实际大气中 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 浓度进行了连续两天的测量, CH<sub>4</sub> 每天平均的浓度分别为 2.1 和 2.08 μmol·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O 每天平均的浓度分别为 11 515.6 和 11 628.6 μmol·mol<sup>-1</sup>, 由此可知建立的离轴腔增强吸收光谱装置能够用于大气 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的测量, 另外建立的系统也可用于相关工业领域的高灵敏度 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 监测。

**关键词** 离轴腔增强吸收光谱; 高灵敏度; 最小可探测浓度极限; Kalman 滤波

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3078-06

## 引 言

H<sub>2</sub>O 在大气物理、大气化学和气候变化等过程中起着非常重要的作用, 监测大气中 H<sub>2</sub>O 变化对气象预报、环境监测等领域都具有重要意义<sup>[1]</sup>。CH<sub>4</sub> 是造成温室效应的一个关键因素之一, 虽然其浓度远低于 CO<sub>2</sub>, 但是其潜在的温室效应是 CO<sub>2</sub> 的 25 倍, 大气中 CH<sub>4</sub> 浓度的增加可能会导致气候的加速变化<sup>[2]</sup>。此外, CH<sub>4</sub> 是一种广泛使用的易燃易爆燃料, 在天然气储存、运输、煤炭开采和液化 CH<sub>4</sub> 处理在内的多个行业中都需要监测, 以避免安全事故<sup>[3-4]</sup>。因此, 在环境科学、气候变化研究和工业监测等领域对 H<sub>2</sub>O 以及 CH<sub>4</sub> 的探测研究都非常重要。

针对当前我国高精度温室气体分析仪缺乏和相关仪器依赖进口的问题, 本文以研究高灵敏度温室气体探测技术、实现自主的高精度温室气体分析设备为目标, 开展基于离轴腔增强吸收光谱技术的高灵敏度 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 双组分探测技术研究。

## 1 基本原理

对于反射率为  $R$ , 几何长度为  $d$  的稳定光学谐振腔, 有效吸收光程  $L_{\text{eff}}$  为

$$L_{\text{eff}} = d/(1 - R) \quad (1)$$

式中,  $d$  为已知参数, 通过求取有效光程  $L_{\text{eff}}$ , 即可推出反射率  $R$ 。

收稿日期: 2019-03-25, 修订日期: 2019-07-18

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0209700, 2016YFC0303900), 国家自然科学基金项目(41730103, 41575030)资助

作者简介: 田 兴, 1990 年生, 中国科学技术大学科学岛分院博士研究生 e-mail: txtian@mail.ustc.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: xmgao@aiofm.ac.cn

由 Beer-Lambert 定律可知, 当一束频率为  $\nu$  的光通过吸收样品时<sup>[5]</sup>,

$$-\ln(I_{\text{out}}(\nu)/I_{\text{in}}(\nu)) = \chi(\nu - \nu_0)SNL \quad (2)$$

式中:  $I_{\text{out}}(\nu)$  和  $I_{\text{in}}(\nu)$  分别为频率  $\nu$  处的透射和入射光强;  $L$  为吸收路径长度 (cm);  $S$  为谱线吸收线强 [ $\text{cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ ];  $\chi(\nu - \nu_0)$  为归一化线性函数 [ $\int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\nu - \nu_0) d\nu = 1$ ];  $N = 2.68675 \times 10^{19} \times (273.15/T) \times (P/101.325) \times c$ ,  $T$  是温度 (K),  $P$  是压力 (kPa),  $c$  是目标气体浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

对式(2)两边进行积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} -\ln(I_{\text{out}}(\nu)/I_{\text{in}}(\nu)) d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\nu - \nu_0)SNL d\nu \quad (3)$$

化简得到

$$A_{\text{area}} = KSLPC/T \quad (4)$$

式中:  $A_{\text{area}} = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln(I_{\text{out}}(\nu)/I_{\text{in}}(\nu)) d\nu$  为积分面积 ( $\text{cm}^{-1}$ );  $K = 7.2429 \times 10^{19}$  是常量。

实验中温度和压力相等, 对式(4)进行处理得到有效吸收光程  $L_{\text{eff}}$  为

$$L_{\text{eff}} = (A/c)(A_{\text{ref}}/c_{\text{ref}})L_{\text{ref}} = (k/k_{\text{ref}})L_{\text{ref}} \quad (5)$$

式中:  $A$  和  $A_{\text{ref}}$  分别是谐振腔内浓度为  $c$  以及参考池内浓度为  $c_{\text{ref}}$  时对应的气体吸收积分面积;  $L_{\text{ref}}$  为已知参考池的有效光程;  $k = A/c$  和  $k_{\text{ref}} = A_{\text{ref}}/c_{\text{ref}}$  分别为不同浓度下谐振腔和参考池中积分面积与浓度的斜率。利用斜率比值即可求出谐振腔的有效吸收光程, 然后代入式(1)可反推出高反镜片的反射率。

## 2 实验部分

实验测量系统装置如图 1 所示, 采用中心波长为  $1.653 \mu\text{m}$  的可调谐激光器作光源, 其温度和电流由 Model LDC501 激光控制器控制, 中心温度和电流分别为  $22^\circ\text{C}$  和  $86.5 \text{ mA}$ , 函数发生器 (RIGOLDG4162) 产生的三角波振幅为  $2\text{V}$ , 扫

描频率为  $40 \text{ Hz}$ , 激光二极管电流扫描范围为  $36.5 \sim 136.5 \text{ mA}$  ( $50 \text{ mA} \cdot \text{V}^{-1}$ )。利用光纤分束器 (XHP-FBT1 $\times$ 2 DWC, 插入损耗  $\leq 0.25 \text{ dB}$ ) 把激光分成两束, 其中  $2\%$  的光经准直透镜后进入参考池 (有效光程  $29.37 \text{ m}$ )<sup>[4]</sup>, 另外  $98\%$  的光经准直透镜后离轴入射到基长为  $21 \text{ cm}$  的光学谐振腔内, 腔镜直径为  $25.4 \text{ cm}$ , 曲率半径为  $1 \text{ m}$  (Advanced Thin Films), 透过吸收池和离轴谐振腔的出射光分别经过焦距为  $5 \text{ cm}$  的聚焦透镜由探测器接收, 两个探测器收集到的信号由采集卡 (NI USB-6210) 进行采集, 最后由 LabVIEW 程序进行数据分析处理。

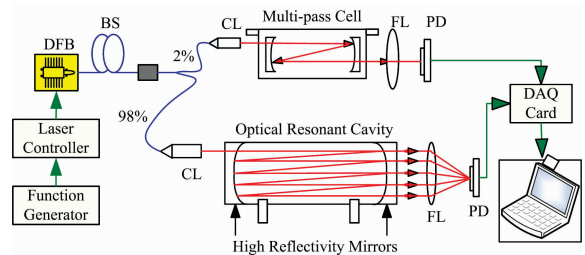


图 1 测量系统装置示意图

BS: 98: 2 光纤分束器; CL: 准直透镜; FL: 聚焦透镜; PD: 探测器

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device of measurement system

BS: 98: 2 beam splitter; CL: collimator; FL: focusing lens; PD: detector

## 3 结果与讨论

### 3.1 测量谱线选择

表 1 给出了 HITRAN<sup>[6-8]</sup> 数据库中  $6046.4 \sim 6047.4 \text{ cm}^{-1}$  范围内  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的谱线信息。图 2 模拟了常温、低压  $5.06 \text{ kPa}$ 、光程为  $8000 \text{ m}$  条件下  $2 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  的  $\text{CH}_4$  以及  $18000 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收系数谱, 图中还给出了电流与波数的对应关系, 激光器的波长扫描范围能够完全覆盖所选择的  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  吸收谱线。

表 1 HITRAN 数据库中  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在  $6046.4 \sim 6047.4 \text{ cm}^{-1}$  范围内的吸收谱线参数

Table 1 The absorption line parameters of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the range of  $6046.4 \sim 6047.4 \text{ cm}^{-1}$  in HITRAN database

Frequency/ $\text{cm}^{-1}$	Line intensity $S$ / [ $\text{cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ ]	Air-broadened $\gamma_{\text{air}}/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	Self-broadened $\gamma_{\text{self}}/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$
6046.78( $\text{H}_2\text{O}$ )	$4.103 \times 10^{-26}$	0.088	0.331
6046.943( $\text{CH}_4$ )	$7.877 \times 10^{-22}$	0.066	0.079
6046.952( $\text{CH}_4$ )	$9.277 \times 10^{-22}$	0.066	0.079
6046.9636( $\text{CH}_4$ )	$1.455 \times 10^{-21}$	0.066	0.079

### 3.2 有效光程标定

传统计算透镜反射率的方法是通过测量已知浓度的标准气体的吸收谱, 然后由式(1)计算有效光程。此种方法主要利用吸收的积分面积与压力的线性关系推导反射镜的反射率, 文献<sup>[9]</sup>提到压力会对反射率造成影响。本试验对压力标定反射率方法进行了改善, 利用已知程长的光学吸收池作为

参考池, 通过测量吸收面积与浓度的关系, 由式(5)得到有效光程。改善后的方法在计算过程中消除了压力造成的影响。为了进一步验证试验方案的可行性, 实验测量了 8 组不同压力下多通池中  $\text{CH}_4$  从  $40 \sim 180 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  以及离轴谐振腔中  $\text{CH}_4$  从  $0.2 \sim 1.4 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  浓度下的光谱信号。Voigt 线型进行多峰拟合得到不同浓度下的积分面积, 随后利

用线性函数  $y=ax$  对浓度和积分面积进行拟合, 如图 3 所示。

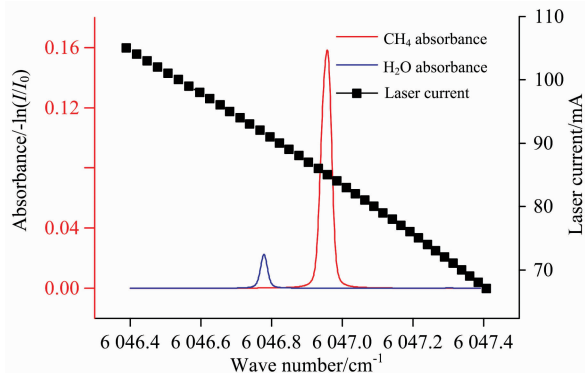


图 2 模拟的  $\text{CH}_4$  以及  $\text{H}_2\text{O}$  吸收系数谱和激光器调节电流与波数的对应关系

Fig. 2 The simulated  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  absorption coefficient spectrum and the relationship between the laser injection current and the wavenumber

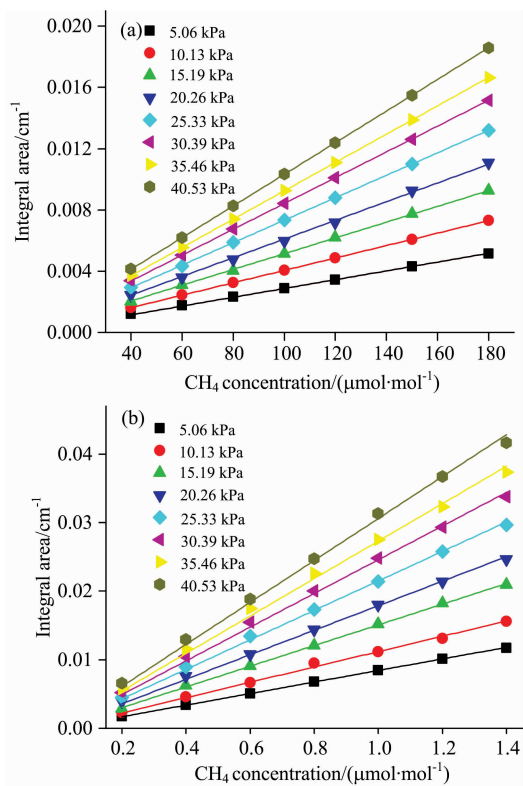


图 3 不同压力下  $\text{CH}_4$  积分面积与浓度的关系曲线

(a): 多通池; (b): 谐振腔

Fig. 3 The integral area curve of methane at different concentrations under different pressures

(a): Multi-pass cell; (b): Optical resonant cavity

表 2 给出了计算结果, 平均有效光程为 8 626.3 m, 有效反射率为 99.997 6%。

### 3.3 系统性能分析

图 4(a) 测量了 5.06 kPa 条件下不同浓度的  $\text{CH}_4$  吸收

谱, 图 4(b) 是  $\text{CH}_4$  积分面积与浓度的线性拟合关系曲线, 拟合相关度为 99.996%, 因此可以通过积分面积去反演气体浓度。

表 2 不同压力下离轴积分腔的有效光程  
Table 2 The effective optical path of OA-CEAS under different pressures

Press/kPa	Slope( $k_{\text{ref}}$ )/ $10^{-5}$	Slope( $k$ )	$L_{\text{eff}}$ /m
5.06	2.870 08	0.008 43	8 626.56
10.13	4.051 71	0.019 9	8 626.06
15.19	5.143 19	0.015 09	8 617.09
20.26	6.098 13	0.017 88	8 611.42
25.33	7.329 81	0.021 5	8 614.89
30.39	8.386 58	0.024 59	8 611.48
35.46	9.289 85	0.027 31	8 634.1
40.53	10.425	0.030 6	8 620.83

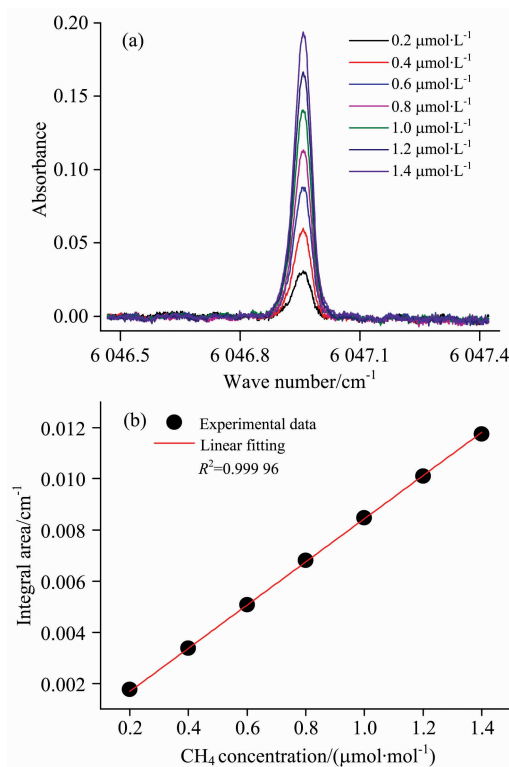


图 4 (a) 不同浓度下的  $\text{CH}_4$  吸收系数谱; (b)  $\text{CH}_4$  积分面积与浓度的关系曲线

Fig. 4 (a) The absorption coefficient spectra of methane at different concentrations; (b) The integral area curve of methane at different concentrations

图 5 是此时测量的大气中  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  浓度, 利用图 4(b) 关系曲线得到  $\text{CH}_4$  浓度为  $2.1 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 由式 (4) 可以反演出  $\text{H}_2\text{O}$  的浓度

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = (S_{\text{CH}_4}/S_{\text{H}_2\text{O}})/(A_{\text{CH}_4}/A_{\text{H}_2\text{O}})c_{\text{CH}_4} \quad (6)$$

式中  $S_{\text{CH}_4}$ ,  $S_{\text{H}_2\text{O}}$  分别是  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的线强,  $A_{\text{CH}_4}$ ,  $A_{\text{H}_2\text{O}}$  分别是拟合后  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的积分面积,  $c_{\text{CH}_4}$  是此时  $\text{CH}_4$  的浓

度,反演得到 H<sub>2</sub>O 浓度为 18 100 μmol · mol<sup>-1</sup>。

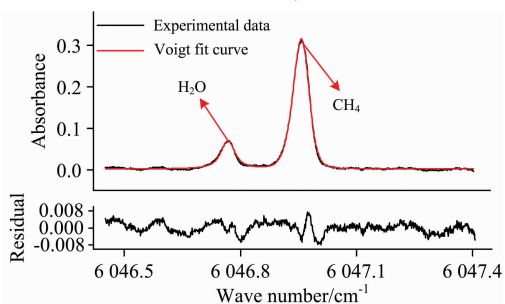


图 5 实际大气中 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 吸收 Voigt 拟合结果

Fig. 5 The results of Voigt fitting for CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O absorption in the actual atmosphere

环境温度为 24.4 °C 时,保持压力为 5.06 kPa 对 CH<sub>4</sub> 和

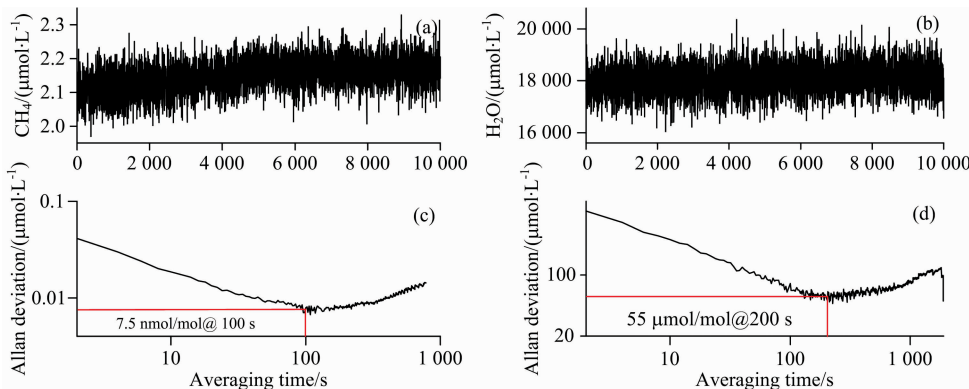


图 6 CH<sub>4</sub> (a) 和 H<sub>2</sub>O (b) 长时间测量; CH<sub>4</sub> (c) 和 H<sub>2</sub>O (d) 浓度 Allan 偏差

Fig. 6 Time series measurements of CH<sub>4</sub> (a) and H<sub>2</sub>O (b); Allan deviation plots for the CH<sub>4</sub> (c) and H<sub>2</sub>O (d)

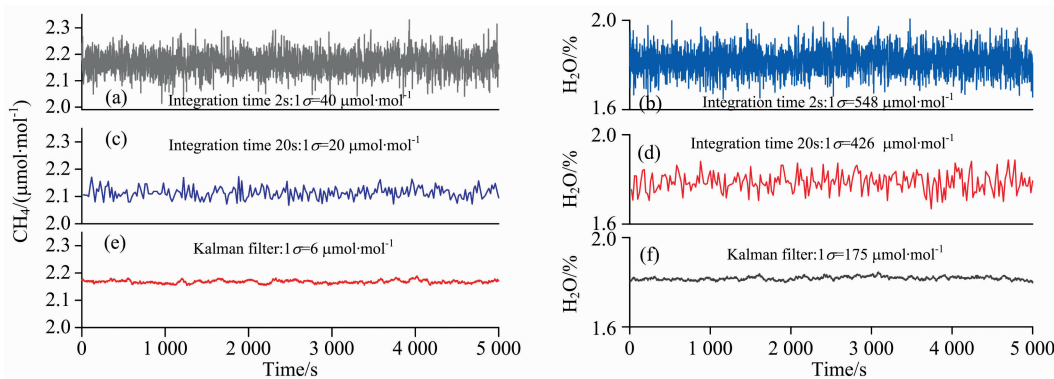


图 7 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的浓度值及精度

(a), (b): 采样周期 2 s; (c), (d): 平均 20 s; (e), (f): Kalman 滤波

Fig. 7 The concentration and precision of CH<sub>4</sub> (a) and H<sub>2</sub>O (b) at the sampling period of 2 s; (c) and (d) in 20 s; (e) and (f) Kalman filtering

### 3.5 实际大气 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 浓度测量

图 8 是对实际大气中 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 浓度进行连续两天测量并经过 Kalman 滤波处理后的结果。连续两天的测量中,CH<sub>4</sub> 每天平均的浓度分别为 2.1 和 2.08 μmol · mol<sup>-1</sup>。H<sub>2</sub>O 每天平均的浓度分别为 11 515.6 和 11 628.6 μmol · mol<sup>-1</sup>。搭建的离轴积分腔实验装置能够较好的反映实际大气中

H<sub>2</sub>O 进行了接近 3 h 的连续测量,采样时间为 2 s。Allan 方差分析结果如图 6 所示,平均 100 s 时,CH<sub>4</sub> 最小可探测浓度为 7.5 nmol · mol<sup>-1</sup>;当采集时间为 200 s 时,H<sub>2</sub>O 最小可探测浓度为 55 μmol · mol<sup>-1</sup>。

### 3.4 利用 Kalman 滤波提高测量精度

图 7 对比了采样周期为 2 s 时 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 的原始浓度的精度、平均 20 s 时的测量精度以及对原始数据进行 Kalman 滤波<sup>[10]</sup>(滤波参数 400)后的测量精度。不平均时 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的测量精度分别为 40 nmol · mol<sup>-1</sup> 和 548 μmol · mol<sup>-1</sup>,平均 20 s 后 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的测量精度分别提高到 20 nmol · mol<sup>-1</sup> 和 426 μmol · mol<sup>-1</sup>,但是效果并不显著。通过 Kalman 滤波法,CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的测量精度分别提高到了 6 nmol · mol<sup>-1</sup> 和 175 μmol · mol<sup>-1</sup>,效果明显优于平均方法,而且显著缩短了系统的响应时间。

CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 的浓度变化。

## 4 结 论

建立了一套离轴腔增强吸收光谱的 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 双组分测量系统,通过两片反射率为 99.997 6%、间距为 21 cm 的高

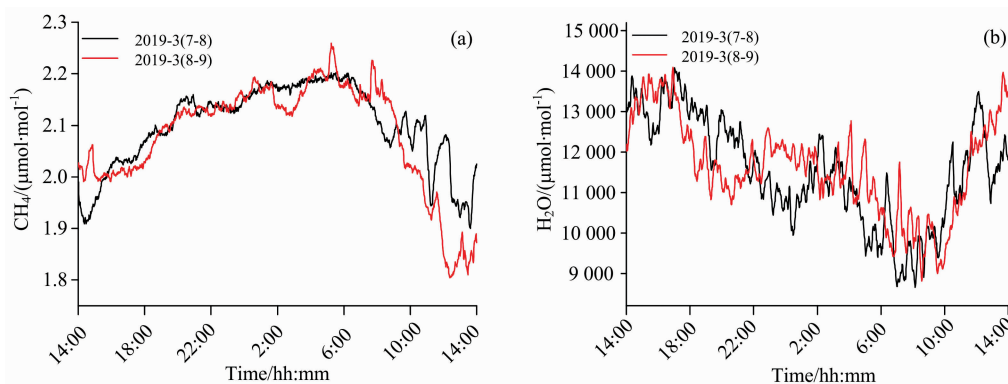


图 8 两天测量中 (a)CH<sub>4</sub> 和 (b)H<sub>2</sub>O 浓度变化

Fig. 8 Ambient CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations variation during 2 days measurements

反镜组成的光腔实现了 8 626.3 m 的有效光程。Allan 方差分析结果表明, 当平均时间为 100 s 时, CH<sub>4</sub> 最小探测灵敏度达到 7.5 nmol · mol<sup>-1</sup>; 平均时间为 200 s 时, H<sub>2</sub>O 最小探测灵敏度达到 55 μmol · mol<sup>-1</sup>。与数据平均方法相比, Kal-

man 滤波可以显著提高系统的测量精度并且缩短系统的响应时间。连续两天对实际大气中 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 浓度测量结果证明了系统的可行性。下一步将考虑对整个试验系统集成, 开展外场观测试验研究。

## References

- [ 1 ] Schultz C Eos. Transactions American Geophysical Union, 2014, 95(12): 108.
- [ 2 ] Lang N, Macherius U, Wiese M, et al. Optics Express, 2016, 24(6): A536.
- [ 3 ] Dong L, Li C G, Sanchez N P, et al. Applied Physics Letters, 2016, 108(1): 011106.
- [ 4 ] Liu K, Wang L, Tan T, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 220: 1000.
- [ 5 ] Bolshov M A, Kuritsyn Y A, Romanovskii Y V. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 106: 45.
- [ 6 ] Zolot A M, Giorgetta F R, Baumann E, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 118: 26.
- [ 7 ] Nikitin A V, Lyulin O M, Mikhailenko S N, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 154: 63.
- [ 8 ] Mikhailenko S, Kassi S, Mondelain D, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2016, 179: 198.
- [ 9 ] LI Zhi-bin, MA Hong-liang, CAO Zhen-song, et al(李志彬, 马宏亮, 曹振松, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2016, 65(5): 053301.
- [ 10 ] Zhang X C, Guo C J. Chinese Physics B, 2013, 22(12): 128401.

## High Sensitivity Detection of Two-Component CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O Based on Off-Axis Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

TIAN Xing<sup>1, 2, 3</sup>, CAO Yuan<sup>1, 3</sup>, WANG Jing-jing<sup>1, 3</sup>, CHEN Jia-jin<sup>1</sup>, LIU Kun<sup>1</sup>, TAN Tu<sup>1</sup>, WANG Gui-shi<sup>1</sup>, GAO Xiao-ming<sup>1\*</sup>

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines (Anhui University of Science and Technology), Huainan 232001, China

3. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

**Abstract** H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> play key roles in the process of climate change, then real-time online measurement of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> concentrations has always been one of the hot issues of domestic and foreign scholars. In this paper, an off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy device was established with two high reflectivity mirrors of 99.997 6% combining a tunable semiconductor laser operating around 1.653 μm as the light source, and the high sensitivity measurement of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> was carried out. The effective absorption optical path of the system was calibrated by the absorption area-concentration relationship. The feasibility of the absorption area-concentration relationship was first verified by an optical absorption cell with a known optical path, and it was used to calibrate effective optical path of the cavity enhancement system. The results showed that the effective absorption

path of the cavity enhancement system with the base length of 21 cm reached 8 626.3 m. The linear response calibration test was carried out with 7 groups of CH<sub>4</sub> standard gases of different concentrations (0.2~1.4 μmol · mol<sup>-1</sup>) when the pressure was 5.06 kPa, and the fitting relationship curve between the integrated area of CH<sub>4</sub> absorption and the concentration was obtained. The stability of the system and the minimum detectable sensitivity were analyzed by Allan variance. The results showed that the optimal average time for detecting CH<sub>4</sub> was 100 s, and the minimum detectable concentration limit was 7.5 nmol · mol<sup>-1</sup>. The optimal average time for detecting H<sub>2</sub>O was 200 s, and the minimum detectable concentration limit was 55 μmol · mol<sup>-1</sup>. The data processing method for improving the measurement precision of the system was also analyzed. The results showed that Kalman filtering could greatly improve the measurement precision and reduce the response time of the system compared to the multiple averaging method. Finally, the experimental system of off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy device combining with Kalman filtering technology was used to measure the CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O concentration in real atmosphere for two days. The average daily concentration of CH<sub>4</sub> was 2.1 and 2.08 μmol · mol<sup>-1</sup>, respectively. The average daily concentration of H<sub>2</sub>O was 11 515.6 and 11 628.6 μmol · mol<sup>-1</sup>, respectively. It can be seen that the experimental device of off-axis integration cavity can be used for atmospheric CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O detection, and the established system can also be used for high-sensitivity CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O monitoring in relevant industrial fields.

**Keywords** Off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy; High sensitivity; Minimum detectable concentration limit; Kalman filtering

(Received Mar. 25, 2019; accepted Jul. 18, 2019)

\* Corresponding author

## 《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。