

# 基于光腔衰荡光谱技术的痕量甲烷检测

宋绍漫<sup>1,2</sup>, 颜昌翔<sup>1,3\*</sup>

1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

**摘要** 为精确测量氮气中痕量甲烷(CH<sub>4</sub>)浓度,设计并搭建了基于三角环形腔的连续波光腔衰荡光谱(CW-CRDS)测量装置。衰荡腔为自主加工设计,由一片曲率半径为1 m直径为25 mm的凹面镜和两片直径为12.7 mm的平面镜围成,腔内光路总长为410 mm,腔体材料为殷钢。首先,对系统的基线损耗进行了测量,随后利用氮气作为混合气配置了五种不同浓度的CH<sub>4</sub>与N<sub>2</sub>的混合气,利用CH<sub>4</sub>在1 653.7 nm的吸收峰(CH<sub>4</sub> 2ν<sub>3</sub>带 R5支)对气体进行检测,并根据吸收谱线特性,利用洛伦兹线型函数通过最小二乘法拟合出衰荡时间常数τ并计算CH<sub>4</sub>浓度,所搭建装置对甲烷浓度(体积分数)的检测灵敏度可达54×10<sup>-9</sup>(五点四亿分之一)。最后对浓度为510×10<sup>-9</sup>(五千一百万分之一)的CH<sub>4</sub>在6 046.7~6 047.2 cm<sup>-1</sup>范围内的吸收光谱进行了测量,并将测得数据依照腔自由光谱范围(FSR)分组后分别拟合出τ和吸收系数,将所得CH<sub>4</sub>吸收系数与数据库中数据相比,其最大误差低于1.2×10<sup>-9</sup> cm<sup>-1</sup>,最高精度达8.8×10<sup>-11</sup> cm<sup>-1</sup>。

**关键词** 激光谐振腔;痕量气体;甲烷;吸收光谱

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2023-06

## 引言

光腔衰荡光谱(cavity ring-down spectrometer, CRDS)技术利用腔内光的衰减信息来确定目标样品信息,具有灵敏度高、不受激光强度起伏的影响、激光与介质相互作用的路径长(可达~10<sup>3</sup> m量级)、免标定、超高分辨率、轻便、实时在线和方便操作等优点,被用于多种大气成分及同位素观测研究<sup>[1-3]</sup>。

甲烷(CH<sub>4</sub>)吸收红外线的能力较强,其吸收截面比CO<sub>2</sub>高出23倍,占据整个温室气体贡献量的15%,是大气中浓度仅次于CO<sub>2</sub>的温室气体<sup>[4]</sup>。对甲烷气体进行检测和预警是国内外研究机构的重要课题:有研究对空气中的CO<sub>2</sub>和CO含量进行了测量;2015年,李志新<sup>[5]</sup>对C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体的吸收谱线进行了测量。但对于基于CRDS技术的甲烷浓度检测,国内的研究尚显不足,更没有成熟的系列产品,并且国内大多用直型腔或折叠腔做衰荡腔<sup>[1]</sup>,围绕三角环形衰荡腔展开的CRDS技术的实验研究还鲜有报道。

与直腔相比,环形腔中转折镜的加入方便了电压陶瓷

(piezoelectric transducer, PZT)的安装并且有效防止了光束被直接反射回激光器,避免了模式拍频效应<sup>[6]</sup>、多重衰荡和标准具效应,提高了衰荡时间的准确性。虽然增加了调腔难度、系统成本和对加工精度的要求,并且减小了腔透射光效率和腔镜有效反射率,但具有更高的检测灵敏度。

为了精确检测痕量甲烷浓度,并开展基于三角环形腔的连续波光腔衰荡光谱(continuous wave-cavity ring-down spectrometer, CW-CRDS)装置的研发,建立了气体浓度测量数学模型,并根据模型完成了系统的搭建与调试。配置了不同浓度的甲烷样品并进行检测,并对浓度为510×10<sup>-9</sup>的CH<sub>4</sub>在6 046.7~6 047.2 cm<sup>-1</sup>范围内的吸收谱线进行了拟合。

## 1 实验部分

### 1.1 CRDS技术

CRDS技术的基本原理如图1(a)所示,当光源开启时,由两个或多个高反镜组成的衰荡腔内迅速积累叠加激光,当信号强度达到设定阈值时,迅速切断光源,腔内存留的光在

收稿日期: 2019-04-19, 修订日期: 2019-08-28

基金项目: 国家自然科学基金重大科研仪器研制项目(61627819, 61727818)资助

作者简介: 宋绍漫, 1988年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所博士研究生 e-mail: 644869141@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: yancx@ciomp.ac.cn

各镜之间循环反射,腔透射光强度以指数形式衰减。如图 1 (b)所示,当腔内没有吸收介质时,引起腔内的光衰减的总损耗仅涉及镜面损耗(主要为腔镜的吸收、衍射、透射、散射等),衰减缓慢,当腔内存在吸收介质时,衰减加速,根据衰减速率差就能提取出吸收介质的浓度信息。

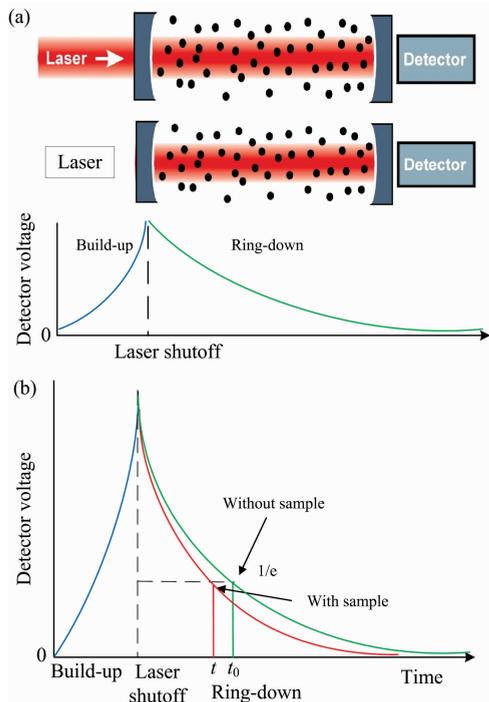


图 1 基于 CRDS 技术的气体探测装置原理示意图

(a): 光源切断前后对比图; (b): 气体填充前后对比图

Fig. 1 Schematic of the cavity ring-down spectrometer setup

(a): Comparison before and after cutting off the light source;

(b): Comparison before and after gas filling

利用吸收光谱技术测量物质浓度所遵循的是比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律。光束穿过吸收介质时,其强度变化可精确描述为

$$\frac{I_l}{I_0} = \exp[-PS(T)\phi(v)Xl] \quad (1)$$

式(1)中,  $I_0$  为初始光强,  $I_l$  为被所穿过的介质气体吸收后的光强;  $S(T)$  为气体特征谱线的线强度 ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ ), 表示谱线吸收强度, 只与温度有关;  $P$  为介质气体的总压 (atm);  $l$  为有效吸收光程 (cm);  $X$  为气体的体积浓度;  $\phi v$  表示线型函数 ( $\text{cm}$ )<sup>[7]</sup>。

将所用的构成图 2 所示的环形衰荡腔的三面高反镜的反射率、透射率和自身损耗分别用  $R_i$ ,  $T_i$  和  $L_i$  标记, 其中  $i=1, 2$  或  $3$ , 分别代表了输入镜和输出镜及调节镜, 环形腔内光循环一周所走路径长度为  $L_c$ , 当光电探测器探测到的光强达到  $I_0$  时关断激光器(阈值关断), 对于充满均匀吸收气体的腔, 腔内光束每环绕一次, 光强函数都增加一个衰减因子:  $R_1R_2R_3e^{-\alpha L_c}$ ,  $\alpha$  为总吸收系数, 经过  $n$  次循环后, 腔出射光信号用递归函数表示为

$$I_n = I_0 [R_1R_2R_3 \exp(-\alpha L_c)]^n = I_0 \exp[-n(-\ln R_1R_2R_3 + \alpha L_c)] \quad (2)$$

式(2)中的离散变量  $n$  可转换成连续时间变量  $t$ ,  $t = nL_c/c$ , 即光在腔中往返  $n$  次即传播  $nL_c$  距离所用的时间, 其中  $c$  为光速, 则等式变为

$$I_n = I_0 \exp(-c(-\ln R_1R_2R_3 + \alpha L_c)t/L_c) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

式(3)中,  $I_0$  表示切断光源的  $t_0$  时刻(初始)的光强, 衰减时间常数  $\tau$  定义为输出光强衰减到初始光强的  $e^{-1}$  时所用的时间[见式(4)]

$$\tau = \frac{L_c}{c(-\ln R_1R_2R_3 + \alpha L_c)} \quad (4)$$

由于  $R_i$  接近于 1, 则有  $\ln R_i \approx R_i - 1$ , 式(4)变为式(5)

$$\tau = \frac{L_c}{c(3 - R_1 - R_2 - R_3 + \alpha L_c)} \quad (5)$$

式中  $(3 - R_1 - R_2 - R_3)$  表示腔镜的透射损耗,  $\alpha L_c$  表示光在腔内循环一周腔内介质的吸收额外损耗, 包括杂质气体/液体的吸收和散射共同决定。腔内没有吸收介质(空腔)时光强衰减变慢, 衰荡时间常数可表示为

$$\tau_0 = \frac{L_c}{c(3 - R_1 - R_2 - R_3)} \quad (6)$$

通过测量  $\tau_0$  和  $\tau$ , 就可以计算出物质浓度。联立式(5)与式(6)

$$C = \frac{1}{\sigma_s c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (7)$$

其中,  $C$  为待测介质的浓度,  $\sigma_s$  为待测介质的有效吸收截面。

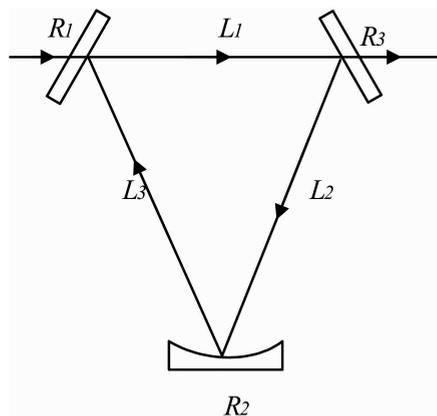


图 2 三角环形衰荡腔结构及光路示意图

Fig. 2 Structure of triangular ring resonator and optical path

参考 HITRAN 发布的数据<sup>[8]</sup>以及市场上能够提供的光学器件, 以及常温常压下 (1 atm, 296 K) 影响  $\text{CH}_4$  浓度测量的主要干扰气体, 包括  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 选取  $6\,046.7 \sim 6\,047.2 \text{ cm}^{-1}$  波段进行测量, 该波段三种干扰气体的跃迁谱线强度仅为甲烷的  $10^{-3} \sim 10^{-4}$ , 与其他波段相比其强度差较大, 适宜测量。大气中  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  气体分子浓度比  $\text{CH}_4$  浓度大, 因此在测量复杂环境中的  $\text{CH}_4$  浓度时要考虑排除其干扰, 本研究主要检测  $\text{N}_2$  中的  $\text{CH}_4$ , 在此不再赘述。

## 1.2 CRDS 实验装置

用于  $\text{CH}_4$  浓度检测的 CW-CRDS 实验装置如图 3 所示。三角环形衰荡腔的输入镜与输出镜都是平面镜，调节镜为凹面镜。腔上装有进出口用于腔的清洗与换气，以及铂电阻温度计(深圳，铂电科技，BD-WZP-PT100)与压力变送器(昆山，御宾电子科技，HPT700-1 MPa-0.5)对腔内温度与压强进行监测。球面镜(调节镜)安装在压电促动器(德国 PI 公司，PZT，P-841.10)上，用来扫描腔长以完成入射激光与衰

荡腔的谐振。

光源是单模光纤分布反馈激光器(爱尔兰 Eblana photonics 公, DFB, EP1653-DM-B), 当环路中的光强达到一定阈值时, 声光调制器(重庆, 尚茂科技, AOM, SGTF100-1650-1)快速切断输入信号, 并关闭 PZT 停止扫描。光纤准直透镜组用光纤与 AOM 相接, 用以调节激光的束腰值使其与衰荡腔基模匹配。

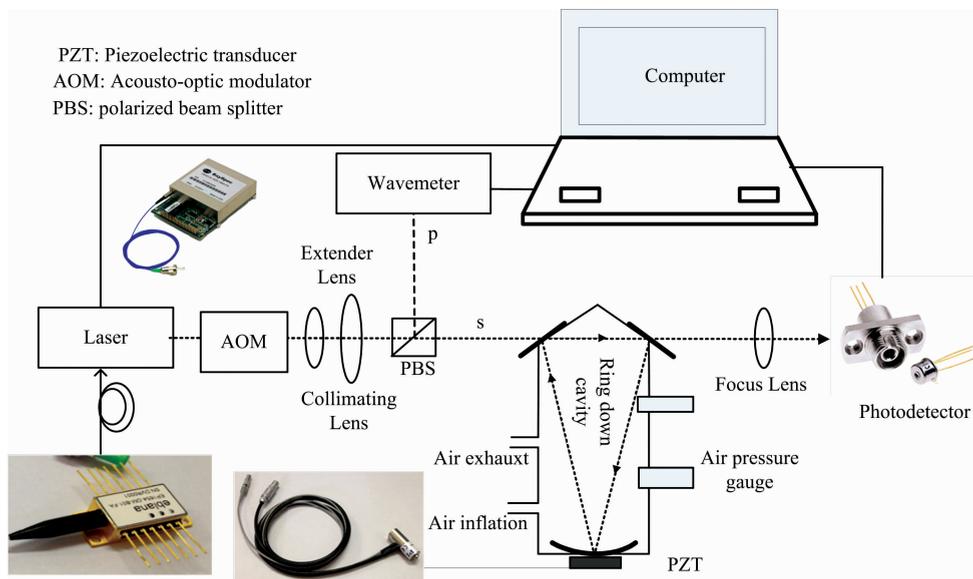


图 3 用于痕量气体检测的 CW-CRDS 实验装置

Fig. 3 CW-CRDS experimental setup for trace gas detection

为避免多个模式的并发激励, 提高系统灵敏度<sup>[9]</sup>, 采用偏振分光棱镜(美国, Thorlabs, polarized beam splitter, PBS)对圆偏光进行分光, 其中 P 偏振光(P polarized light, PPL)被波长计(美国 BaySpec's, WaveCapture® FBGA-s)接收用于激光频率监测, PPL 进入衰荡腔用于待测气体的检测, S 偏振光(S polarized light, SPL)进入气体浓度测量光路部分。

衰荡腔由一片曲率半径为 1 m 直径为 25 mm 的凹面镜和两片直径为 12.7 mm 的平面镜围成, 腔内光路总长为 410 mm, 腔体材料为殷钢。

在腔出射镜外侧, 用一个雪崩光电二极管(美国, Thorlabs, APD, #55-757)记录从输出镜泄漏的光, 并将凸透镜( $f=8$  mm)放置在 APD 前面以聚焦腔出射光, 使更多的腔出射光被检测到。信号用混合信号示波器(深圳, 安捷伦 MSO6104A)收集并保存(图中并未示出), 计算机除了对所记录数据处理外还要实现实验过程的控制。

## 2 结果与讨论

实验中利用高纯度  $\text{N}_2$  制备了五种不同浓度(体积分数)的  $\text{CH}_4$ :  $1 \times 10^{-6}$ ,  $500 \times 10^{-9}$ ,  $200 \times 10^{-9}$ ,  $100 \times 10^{-9}$  和  $50 \times 10^{-9}$ 。由于混合设备精确度的限制, 浓度为  $1 \times 10^{-6}$  的混合物的不确定度为  $\pm 10\%$ , 浓度为  $500 \times 10^{-9}$ ,  $200 \times 10^{-9}$

和  $100 \times 10^{-9}$  的混合物的不确定度为  $\pm 25\%$ , 浓度为  $50 \times 10^{-9}$  的混合物的不确定度为  $\pm 30\%$ 。

当调谐激光到  $\text{CH}_4$  吸收峰并锁定后( $\text{CH}_4$  体积分数为  $510 \times 10^{-9}$ ,  $P=101.32$  kPa,  $T=297$  K), 发现腔透射光束的强度在一小时内的最大变化为吸收特征幅值的 18%(为实现现象观测, 这里暂时关闭了光源的阈值关断功能)。发生这种强度波动的原因是激光在吸收峰附近漂移时经历了不同的吸收强度。基于观察到的强度波动和观察到的吸收特征宽度, 估计强度变化对应于  $\pm 0.02$   $\text{cm}^{-1}$  的最大频率漂移(激光在通过空腔时的强度稳定性较好, 其最大波动小于 5%, 因此光源强度波动不是造成吸收气体存在时透射光强变化较大的最主要原因)。  $\text{CH}_4$  吸收特征较宽( $\text{FWHM} \sim 0.087$   $\text{cm}^{-1}$ ), 这种漂移会在 CRDS 衰荡时间测量期间对吸收产生显著影响。检测结果会出现吸收线  $0.02$   $\text{cm}^{-1}$  的缓慢漂移的现象, 这是激光器的特征而不是腔形变或外界环境变化的结果。而空腔透射光强的波动, 意味着在数十分钟的时间内激光与衰荡腔并非一直处于完美的谐振状态(直接测量的激光器功率波动小于 1%), 当缓慢漂移使两者处于略微非谐振状态时, 示波器上看到的衰荡腔透射光的幅值就会下降到约为峰值幅度的 95%。

锁定激光频率, 调节 PZT 扫描腔长度以通过多个自由光谱范围(free spectral range, FSR), 当激光频率与腔模之一重合时, 就能观察到光强度的尖峰, 显示出由腔  $\text{TEM}_{00}$  模式引起的谐振。这些强烈的尖峰之间的间距近似恒定, 表明

PZT 是线性运动的, 并且腔的主要模式单一。

将激光频率调谐到位于  $6\,046.955\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_4$  特征吸收线附近测定了设备基线损耗, 在常温常压下测得的(环境温度  $297\text{ K}$ , 气压为  $101\text{ kPa}$ )腔内充满纯氮气时的衰减时间  $\tau_0$  为  $5.061\,7\ \mu\text{s}$ , 误差  $\Delta\tau < \pm 0.008\ \mu\text{s}$ , 这对应于平均  $99.991\%$  的有效反射率和约  $1.52\text{ km}$  的路径长度。在特定的波长和测量条件下, 气体浓度  $C$  的测量极限  $C_{\min}$  为

$$C_{\min} = (3 - R_1 - R_2 - R_3) \frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau} / PS(T_0) \phi(v_0) L_c \quad (8)$$

由式(8)  $\tau_0$  和  $\Delta\tau$  求得的系统的灵敏度为  $3.06 \times 10^{-8}$ 。随后展开对几种浓度的  $\text{CH}_4$  的衰荡时间测量。试验期间, 每测完一个混合气体样品的衰减时间, 将腔体用氮气反复冲洗十分钟(这是在实验运行中所花费的典型时间), 清空测试设备中的残留的  $\text{CH}_4$  样品, 并再次测量纯氮气的腔衰荡时间, 以确定腔内存在的  $\text{CH}_4$  背景。在更换不同浓度配比的气体时, 需要在相同条件下(即遵循上述填充和抽空衰荡腔的程序)进行。

以下是相应  $\text{CH}_4$  有效浓度的衰减时间:  $1 \times 10^{-6}$  ( $4.813\,6\ \mu\text{s}$ ),  $500 \times 10^{-9}$  ( $4.934\,6\ \mu\text{s}$ ),  $200 \times 10^{-9}$  ( $5.001\,01\ \mu\text{s}$ ),  $100 \times 10^{-9}$  ( $5.035\,8\ \mu\text{s}$ ),  $50 \times 10^{-9}$  ( $5.048\,7\ \mu\text{s}$ )。前后对比, 检查是否存在实验腔的  $\text{CH}_4$  污染, 即是否有  $\text{CH}_4$  被吸附在设备中的玻璃、金属和其他材料的表面上, 影响测量结果或使系统难以在痕量水平下工作。

为了从测量的衰减时间中获得  $\text{CH}_4$  浓度, 需要通过对各个组分转变的横截面求和来计算  $6\,046.96\text{ cm}^{-1}$  处的总有效横截面。测量中仅涉及一种吸收介质, 总吸收  $a_c$  的计算公式见式(9)

$$a_c = \sum_i \sigma_i(v) \quad (9)$$

这里计算的加和覆盖可能被激光激发的  $i$  跃迁。结合线强  $S$  与线型函数  $\Phi(v-v_0)$ ,  $\sigma_i$  的表达式为

$$\sigma(v-v_0) = S\phi(v-v_0) \quad (10)$$

式(10)中,  $\phi(v-v_0)$  是归一化的线轮廓。对于压力为  $1\text{ atm}$  环境温度  $T=296\text{ K}$  的  $\text{CH}_4$ , 主要的展宽机制是压力展宽, 因此这里用洛伦兹线型拟合数据。利用 HITRAN 数据库中  $\text{CH}_4$  的吸收数据, 可以确定  $6\,046.96\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{CH}_4$  的吸收强度为  $3.394 \times 10^{-1}\text{ cm}^{-1}$  ( $P=1\text{ atm}$ ,  $T=296\text{ K}$ )。结合求得的吸收系数, 利用式(7)就可以确定痕量气体浓度。

表 1 显示了混合气体中  $\text{CH}_4$  浓度的预期值和由 CRDS 方法测得的有效浓度, 浓度差都在气体混合装置的不确定性范围内。

表 1  $\text{CH}_4$  浓度预期值与实测值

Table 1 Expected value and measured value of  $\text{CH}_4$  concentration

预期值/ $\times 10^{-9}$	衰荡时间/ $\mu\text{s}$	实测值/ $\times 10^{-9}$
1 000	4.812 5	100 5
500	4.932 1	510
200	5.010 6	198
100	5.038 6	89
50	5.052 4	36

$\text{CH}_4$  和大气不具有反应性, 并且从测量结果和图 4 可以看出, 不同浓度  $\text{CH}_4$  混合气体的腔衰减时间的倒数呈线性关系,  $\text{N}_2$  中  $\text{CH}_4$  浓度与  $(1/\tau_0 - 1/\tau)$  的关系为  $1.02 \times 10^{-5}\ \mu\text{s}^{-1}/10^{-9}$ , 标准差为  $5.8 \times 10^{-9}$ , 表明设备中不存在易于吸附  $\text{CH}_4$  的材料, 损耗基线恒定,  $\text{CH}_4$  背景可被当做常数处理。

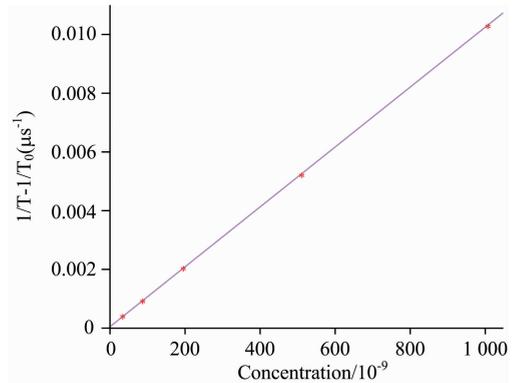


图 4  $(1/\tau - 1/\tau_0)$  与氮气中  $\text{CH}_4$  浓度的关系曲线

Fig. 4 Plot of  $(1/\tau - 1/\tau_0)$  versus concentration of  $\text{CH}_4$  in  $\text{N}_2$

以腔 FSR 为间隔扫描了浓度为  $510 \times 10^{-9}$  的  $\text{CH}_4$  在  $6\,046.7 \sim 6\,047.2\text{ cm}^{-1}$  波段的吸收谱线。运用 picarro 公司提出的扫描激光频率完成激光与腔膜的谐振, 依照腔 FSR 对数据分组处理的方式拟合吸收系数<sup>[10]</sup>, 其原理如图 5 所示: 调谐激光器使激光波长在包含  $\text{CH}_4$  吸收峰范围的  $\lambda_i - \lambda_F$  之间多次扫描; 拟合出每次衰荡事件的衰荡时间  $\tau_i$ , 同时记录波长  $\lambda_i$ 、触发时刻  $t_i$ , 将  $\tau_i$ 、 $\lambda_i$  和  $t_i$  阵列组织为  $t_i$  的函数, 触发时刻  $t_i$  是同组数据排序的依据; 在测量多次后, 将所测数据依照光波长排序分组放入单独的数据仓 Bini 中, 基于该方法可以降低激光频率小量漂移带来的影响。

实验中所测谱段共跨过 20 个腔 FSR, 而激光器的稳定度大于腔 FSR, 测的数据不一定每次都有 20 组, 但不影响依据波长分组。单次衰荡时间常数的测量值在  $\pm 0.277\%$  的范围内变化, 比空腔测量时的不确定性 ( $\pm 0.158\%$ ) 要大, 这是由于吸收导致衰减加快, 拟合  $\tau$  时光强值较低的部分噪声较大造成的, 而激光频率的小量漂移会因腔 FSR 的限制不影响测量结果。

结合最小二乘法分组计算的随频率变化的吸收系数 ( $\alpha_{\text{loss}} = \sigma_{\text{eff}} C$ ,  $\alpha_{\text{loss}}$  为总吸收损耗,  $\sigma_{\text{eff}}$  为吸收系数,  $C$  为吸收物质浓度)如图 6 所示, 红点为拟合值, 蓝线为理论值, 并不是每个值都能完美契合, 但系数最大误差低于  $\sim 1.2 \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$ , 最高精度达  $8.8 \times 10^{-11}\text{ cm}^{-1}$ 。实际测得的数据中  $\pm 0.277\%$  的衰荡时间差值对应于检测  $\text{CH}_4$  时浓度为  $54 \times 10^{-9}$  的最小检测灵敏度, 与通过式(8)用器件参数和吸收系数计算的灵敏度一致, 依据腔 FSR 分组求均值的方法与锁频法相比<sup>[11-12]</sup>, 将光源频率漂移对所拟合吸收谱线的影响降低了 2 个数量级。

系统对于吸收强度低的区域测量误差较大, 主要是因为衰荡时间过短而吸收较弱,  $\text{CH}_4$  吸收引起的衰减被测量误差

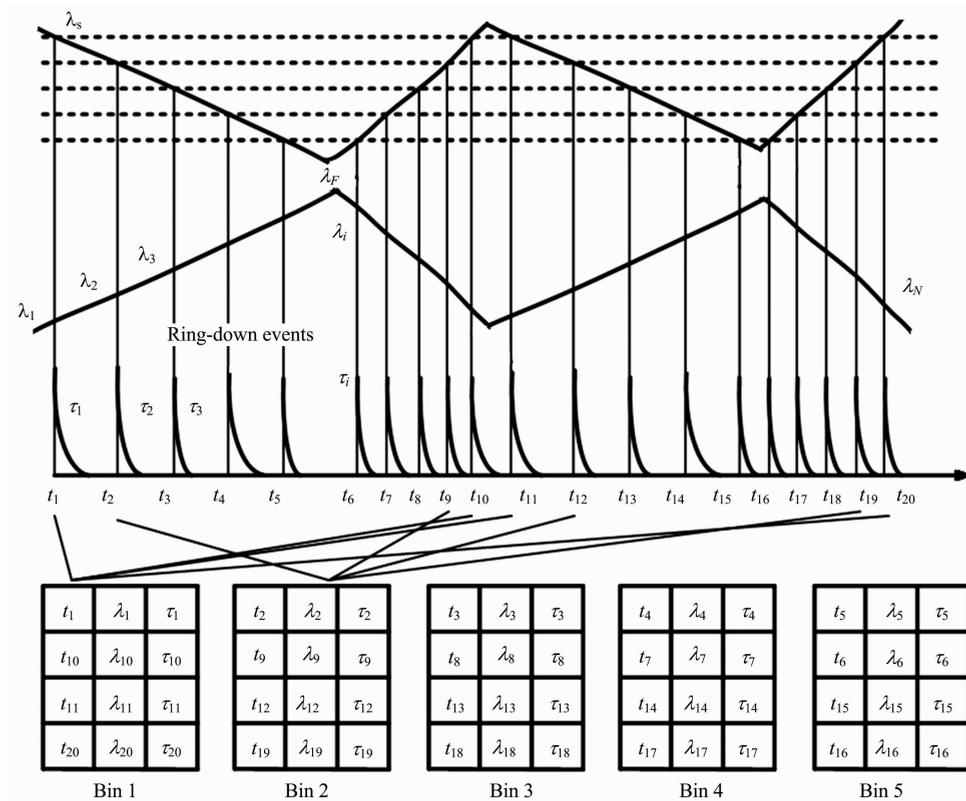


图 5 衰荡数据收集与分组原理图

Fig. 5 Decay data collection and grouping schematic

淹没, 衰减曲线的拟合出现偏差, 增加腔长并提高腔镜反射率以提高衰荡时长是下一步的研究重点。分光解决了腔内不同偏振分量引发的多模谐振问题, 但会引起腔内光强的减小, 降低光强探测精度, 提高光源有效功率也是亟待解决的问题。而检测环境温度的变化低于 0.25 K 压强变化低于 0.1

kPa, CH<sub>4</sub> 吸收强度的变化低于  $2.85 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}/10^{-9}$ , 不会造成较大影响。另一个可能原因是数据库中甲烷吸收光谱存在误差, 或有些吸收峰没有计入, 不过这需要在苛刻的测量环境条件下进行大量实验验证, 目前实验室不具备这种条件。

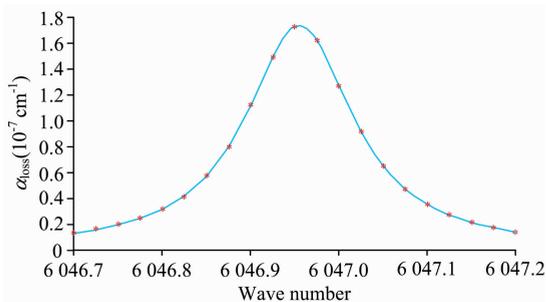


图 6 浓度(体积分数)为  $510 \times 10^{-9}$  的 CH<sub>4</sub> 的吸收系数随频率的变化

Fig. 6 The absorption coefficient of CH<sub>4</sub> at  $510 \times 10^{-9}$  concentration varies with frequency

### 3 结 论

利用腔内光路总长为 210 mm 三角环形衰荡腔搭建了 CW-CRDS 系统, 测量了所配置 CH<sub>4</sub> 气体的浓度及其在 6 046.7~6 047.2  $\text{cm}^{-1}$  波段的吸收情况, 利用腔的自由光谱范围对测量的浓度为  $510 \times 10^{-9}$  的 CH<sub>4</sub> 吸收光谱数据分组, 并利用最小二乘法对数据处理分析, 得到系统对 CH<sub>4</sub> 浓度的测量灵敏度达  $5.4 \times 10^{-8}$ 。所搭建系统弥补了国内对三角环形衰荡腔及痕量 CH<sub>4</sub> 探测仪器研究的不足, 验证了三角环形腔对噪声的抑制作用和超高灵敏度。随后的研究工作中, 需要增加腔长、提高腔镜反射率、提高光源有效功率, 并将系统应用到复杂环境下的痕量 CH<sub>4</sub> 探测中。

### References

[ 1 ] WANG Xiao-hua, WANG Kai-di, YU Jin, et al(王晓华, 王凯迪, 余 锦, 等). Science Technology and Engineering(科学技术与工程), 2017, 17(14): 120.  
 [ 2 ] ZHOU Hai-bo, SHAO Jie, QIAN Hui-guo, et al(周海波, 邵 杰, 钱惠国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(3): 673.

- [ 3 ] Tanaka T, Yates E, Iraci L T, et al. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 2016, 54(8): 1.
- [ 4 ] World Meteorological Organization(WMO). Greenhouse Gas Bulletin: the State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Using Global Observations through 2009. World Meteorological Organization(WMO), 2010.
- [ 5 ] LI Zhi-xin, FU Xiao-fang, TAN Wei, et al(李志新, 付小芳, 谭巍, 等). Journal of Atmospheric and Environmental Optics(大气与环境光学学报), 2012, 7(6): 458.
- [ 6 ] Busch K W, Hennequin A, Busch M A. "Mode Formation in Optical Cavities" in Cavity Ringdown Spectroscopy Vol. 720 of the ACS Symposium Series. American Chemical Society, 1999, 34.
- [ 7 ] Paldus B A, Harb C C, Spence T G, et al. Journal of Applied Physics, 1998, 83(8): 3991.
- [ 8 ] Brown L R, Sung K, Devi V M, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2013, 130(11): 201.
- [ 9 ] Rothman L S, Gordon I E, Barbe A, et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2009, 110: 533.
- [ 10 ] Kachanov A, Tan S, Paldus B. Picarro, 2007, 272(1): 64.
- [ 11 ] SUN Li-qin, CHEN Bing, KAN Rui-feng, et al(孙丽琴, 陈兵, 阚瑞峰, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2015, 35(9): 0930002.
- [ 12 ] LI Chun-guang, DONG Lei, WANG Yi-ding, et al(李春光, 董磊, 王一丁, 等). Optical Precision Engineering(光学精密工程), 2018, 26(8): 1855.

## Trace Methane Detection Based on Cavity Ring-Down Spectroscopy

SONG Shao-man<sup>1, 2</sup>, YAN Chang-xiang<sup>1, 3\*</sup>

1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Center of Materials Science and Optoelectrics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** In order to accurately measure the trace methane ( $\text{CH}_4$ ) concentration in nitrogen, a continuous wave-Cavity Ring-Down Spectrometer (CW-CRDS) measuring device based on the triangular annular cavity was designed and built. The ring-down cavity is designed for autonomous processing. It consists of a concave mirror with a radius of curvature of 1 m and a diameter of 25 mm and two plane mirrors with a diameter of 12.7 mm. The total length of the optical path in the cavity is 410 mm, and the cavity material is Invar. First, we measured the baseline loss of the system, and then used nitrogen as the mixture to configure a mixture of five different concentrations of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$ . The gas was detected by the absorption peak of  $\text{CH}_4$  at 1 653.7 nm ( $\text{CH}_4\nu_3$  with R5). According to the absorption line characteristics, the attenuation time constant  $\tau$  is calculated by the least square method using the Lorentz linear function and the  $\text{CH}_4$  concentration is calculated. The detection sensitivity of the built device to the methane volume concentration can reach  $54 \times 10^{-9}$  (540 million). Finally, the absorption spectrum of  $\text{CH}_4$  with a volume concentration of  $510 \times 10^{-9}$  in the range of 6 046.7~6 047.2  $\text{cm}^{-1}$  was measured, and the measured data was determined according to the cavity free spectrum. The range (Free Spectral Range, FSR) is fitted to the  $\tau$  and the absorption coefficient respectively. The obtained  $\text{CH}_4$  absorption coefficient is compared with the data in the database. The maximum error is less than  $1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ , and the highest precision is  $8.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords** Laser resonator; Trace analysis; Methane; Absorption spectrum

(Received Apr. 19, 2019; accepted Aug. 28, 2019)

\* Corresponding author