文章编号:1001-5078(2024)03-0323-13

·综述与评论·

中红外腔衰荡光谱技术的研究进展及应用

孙 乐^{1,2,3,4}, 貊泽强^{3,4}, 胡誉元^{1,3,4}, 唐吉龙^{1,2}, 魏志鹏¹

(1. 长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室,吉林长春130022;2. 长春理工大学中山研究院,广东中山528437;
3. 中国科学院空天信息创新研究院,北京100094;4. 中国科学院计算光学成像技术重点实验室,北京100094)

摘 要:中红外基频指纹吸收谱具有吸收强、谱线宽且密集的特点。通常吸收红外光谱的气体 分子在3000 cm⁻¹附近的中红外基频吸收强度比近红外吸收高约2个数量级,因此逐渐成为腔 衰荡光谱(CRDS)技术的研究热点。简述了CRDS技术的工作原理及技术优势,介绍了中波红 外CRDS技术特点并分析对比了近红外与中红外波段的CRDS技术差异,论述了基于中红外 波段的CRDS技术研究现状,最后基于应用研究进展对其前景进行了展望。

关键词:光谱学;中红外;腔衰荡光谱技术;气体检测

中图分类号:0433.1;TN219 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2024.03.001

Research progress and application of mid-infrared cavity ring-down spectroscopy

SUN Le^{1,2,3,4}, MO Ze-qiang^{3,4}, HU Yu-yuan^{1,3,4}, TANG Ji-long^{1,2}, WEI Zhi-peng¹

(1. State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser of Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. Zhongshan Institute of Changchun University of Science and Technology, Zhongshan 528437, China;

3. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;

4. Key Laboratory of Computational Optical Imaging Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China)

Abstract: The fingerprint absorption spectrum of mid-infrared fundamental frequency is characterized by strong absorption, broad and dense spectral lines. In general, as molecules absorbing infrared spectra have mid-infrared base-frequency absorption intensity near 3000 cm⁻¹ that is about two orders of magnitude higher than that of the near-infrared absorption, and thus it has gradually become a research hotspot for cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technology. In this paper, the working principle and technical advantages of CRDS technology are briefly described, and the characteristics of mid-infrared CRDS technology are introduced. Moreover, the differences between near infrared and mid-infrared CRDS technology are analyzed and compared. The research status of CRDS technology based on mid-infrared band is discussed finally.

Keywords: spectroscopy; mid-infrared; cavity ring-down spectroscopy; gas detection

近年来,激光吸收光谱技术凭借其高灵敏度,高

分辨率,可实现快速响应等技术特点被广泛应用于 大气环境、生物医学、同位素探究等领域。激光吸收

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 12074045;No. 62027820);中国科学院空天信息创新研究院重点布置项目(No. E1Z204020F);吉林省科技厅自然科学基金项目(No. 20210101408JC;No. 20230101352JC)资助。 作者简介:孙 乐,男,硕士研究生,研究方向为腔衰荡光谱技术,E-mail:1789541012@qq.com

通讯作者:唐吉龙,男,博士,研究员,博士生导师,研究方向为光电子技术与应用。E-mail:jl_tangcust@163.com **收稿日期:**2023-07-03;**修订日期:**2023-08-24

¹ 引 言

光谱技术包括直接吸收光谱 (Direct Absorption Spectroscopy, DAS) 技术、可调谐半导体激光吸收光 谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TD-LAS) 技术^[1-3]、腔增强吸收光谱(Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS) 技术^[4]、差分吸收光 谱 (Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS) 技术^[5]、腔衰荡光谱(Cavity Ring-Down Spectroscopy,CRDS)技术^[6-7]、噪声免疫腔增强光外差 分子光谱(Noise Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy, NICE-OHMS) 技 术^[8-9]等。CRDS 技术与传统痕量气体检测技术相 比,具有以下优势:1)与光源光强无关,CRDS 技术 以衰荡时间为直接测量量,不受光源光强波动干扰; 2) 光谱分辨率高, CRDS 技术基于高精细腔体的选 择性,可以精细区分同一物质的不同吸收峰以及不 同物质的相近吸收峰;3)灵敏度高,CRDS 技术可利 用高精细度谐振腔实现几十千米的长光程,有效提 高对痕量气体的检测灵敏度。

随着激光吸收光谱技术的发展,CRDS 技术逐 渐应用于中红外痕量气体检测,扩大了实际应用领 域。但早期的 CRDS 技术多应用在近红外波段,直 至国外量子级联激光器(Quantum Cascade Laser, QCL)的兴起才使得 CRDS 在中红外波段快速发展。 本文通过探究中红外 CRDS 技术研究发展与成果, 将重点介绍中红外波段与量子级联激光器相结合的 CRDS 技术特点以及应用进展,并对发展前景进行 展望。

2 腔衰荡光谱技术原理

腔衰荡光谱技术起源于 1984 年, Adnerosn 等提 出使用 CRDS 技术测量腔镜反射率^[10], 而正式用于 气体检测是 1988 年 O'Keefe 等人首次通过使用脉 冲激光 - 腔衰荡光谱(Pulsed-CRDS, P-CRDS)技术 测量多种气体分子光谱^[11]。1997 年, Romanini 等 首次提出连续激光 - 腔衰荡光谱(Continuous Wave-CRDS, CW-CRDS)技术, 并成功搭建了该系统 装置^[12]。

腔衰荡光谱技术基于分子吸收光谱,其直接测 量量为衰荡时间τ。通过腔长调制或波长调制,实 现激光频率与衰荡腔频率匹配,形成驻波。此时关 断激光,形成衰荡信号,在另一端用探测器接收的透 射光信号即为衰荡信号^[13]。 这里采用"光子子弹模型"来描述最基本的直 线型衰荡腔的衰荡过程^[14],以推导出衰荡时间。直 线型衰荡腔由两片高反镜组成,反射率 *R* > 0.9999 (假设两片高反镜的反射率均为 *R*,透射率均为 *T*), 如图 1 所示。在忽略反射镜的吸收和散射损耗时, 反射率和透射率满足公式 *R* + *T* = 1。衰荡腔腔镜间 隔为 *L*,充满样气的空间长度为 *d*。





假设入射光强为 *I*_{in}, 被腔内待测气体吸收后, 在第二片高反镜处出射,反射光强为 *I*, ,最初透射光 强为 *I*_{out},在该模型中,由于反射镜的反射率很高,光 子群在腔内做往返运动,则关于腔衰荡光谱公式推 导^[7]第 *n* 次透射光强为:

$$I_{\text{out}(n)} = I_{\text{out}} R^{2n} e^{-2nad} \tag{1}$$

最终可得衰荡时间表达式:

$$\tau = \frac{L}{c(1 - R + ad)} \tag{2}$$

假设系统最小可达到的衰荡时间为 $\Delta \tau$,则系统的最小可达到的分子吸收率 α_{\min} 为:

$$\alpha_{\min} = \frac{1-R}{L} \times \frac{\Delta \tau}{\tau_0} \tag{3}$$

式(3)反映了衰荡时间与腔长和腔镜反射率的 关系,增大腔长或者提高腔镜反射率都能提高 CRDS 的检测限。

近红外 CRDS 技术的公式推导^[15-17],在理论方面是相似的,而且两种波段的 CRDS 技术优点和局限性也相似,CRDS 技术的局限性在于其需要高反射率的反射镜来形成光学腔,而反射率涂层只在不同的离散和小波长范围内保持有效^[16,18]。

3 中红外腔衰荡光谱技术特点

自 20 世纪 80 年代起, 腔衰荡光谱技术出现并 开始迅速发展, 而且激光光源的研究进展也引领着 腔衰荡光谱技术的发展。迄今, 光源已经从最初的 脉冲光源^[19]发展成了连续光源^[20]。本节从光源选 择、模式匹配、关光方式以及近、中红外 CRDS 技术 特点这几个角度进行分析, 其中, 将光源分为脉冲激 3.1 中红外腔衰荡光谱技术的光源选择

随着激光吸收光谱检测技术的发展,为使得腔 衰荡光谱检测获得更大的检测范围、更高的测量精 度以及更快的响应速度,科研人员尝试将 CRDS 技 术与中红外激光器相结合,优化实验装置结构,延伸 出了多种不同的腔衰荡光谱技术。本节从脉冲光源 腔衰荡光谱技术和连续波腔衰荡光谱技术角度来综 述中红外腔衰荡光谱技术的研究特点。

3.1.1 中红外脉冲腔衰荡光谱技术

脉冲腔衰荡光谱技术由于脉冲光源的特性,使 得该技术在不使用关断方法的情况下依旧可以实现 自关断,产生衰荡曲线,降低了装置复杂度以及实验 成本。图2为典型脉冲光源的腔衰荡光谱检测装 置图。





Fig. 2 Pulse-cavity ring-down spectrum detection experimental device

2006 年, Sukhorukov 等首次将 P-CRDS 技术与 中红外脉冲量子级联激光器结合^[21],在 10.3 μm 附 近用 CO₂ 的 $10^{0}0 \rightarrow 00^{0}1$ 振动带的三条旋转线来评 估实验装置的性能,并对 $\nu 2$ 振动带附近的 NH₃ 光 谱进行了检测,检测限可以达到 25 ppbv,满足了医 疗诊断的需求。

2016年,中国科学院光电技术研究所的周胜等 利用3.8 μm 可调脉冲 EC-QCL 结合 CRDS 技术同 时检测乙醇、醚和丙酮,最终获得乙醇、乙醚和丙酮 的检测限分别为157 ppb、60 ppb 和280 ppb^[22]。该 小组基于 P-CRDS 技术无需关断装置的特点,减小 实验装置尺寸以应对便携性的实际应用需求。P-CRDS 与覆盖中红外宽光谱范围的脉冲 QCL 相结 合,可以同时测量多个宽带吸收体,具有较高的灵敏 度和选择性。

基于中红外脉冲光源的腔衰荡光谱技术能在宽 光谱范围内检测气体的吸收谱线,同时无需声光调 制器、电光调制器等仪器的辅助,使得其物理模型更 直观,光路更加简单。但脉冲激光器的光束质量一 般较差,与纵模间隔相比入射脉冲带宽较宽,容易同 时激发多个纵模和横模扰乱模式匹配,从而产生模 式噪声,提高调制难度。大多数脉冲激光源的脉冲 间幅度变化通常大于10%,这需要较大的探测器动 态范围,降低了有效信号分辨率。此外,这种激光器 的脉冲宽度较短,通常为10~30 ns,因此很难调制 用于差分分析的频率^[11]。

3.1.2 中红外连续腔衰荡光谱技术

1997年, Romanini 等^[23]首次利用可调谐燃料 激光器作为 CW-CRDS 技术的光源,并通过压电陶 瓷(PZT)对腔长进行调谐,实现频率匹配;在通过声 光开关实现关断,在 570nm 附近对 C₂H₂ 进行检测, 归一化检测限为 10⁻⁸ cm⁻¹·Hz^{-1/2}。如图 3 所示为 典型连续波腔衰荡光谱检测系统示意图,连续波腔 衰荡光谱技术是通过一些特定的技术方法使激光波 长与衰荡腔的低阶纵模相匹配形成驻波,当腔内能 量积攒到阈值时,关断激光光源形成衰荡信号。



图 3 连续波腔衰荡光谱实验装置图

Fig. 3 Continuous wave cavity ring-down spectrum experimental device

2017年, Banik 等人利用中红外区域的宽可调 谐连续波(CW)外腔量子级联激光器(EC-QCL)基 于腔衰荡光谱(CRDS)测量了环境空气中 N_2O 的混 合比^[24]。选择 1887.666 cm⁻¹吸收线,并进行连续 7天不同时间段的现场测量。研究表明,在不同的 分区中, N_2O 水平随当地污染源的不同而发生显著 变化。用于 N_2O 检测的 CRDS 传感器最小可检测 吸收系数为 4.8×10^{-9} cm⁻¹, 检测限为 4.5 ppbv。 在连续 7 天的变化环境下,连续腔衰荡光谱技术依 旧可以保持较好的稳定性和检测限,无需长时间 校准。

2018年, Sanchi Maithani 等报道了一种 CRDS 技术与中红外 MHF EC-QCL 相结合的研究成果, QCL 线宽小于 0.0004 cm⁻¹,最大功率为 90 mW。 对位于 1613. 37 cm⁻¹处的 NH₃ 进行高灵敏检测,实现了 2.78×10⁻⁹ cm⁻¹的最小检测灵敏度,积分时间 167 s,检测限为 740 ppt^[25]。这种无跳模的激光器 是单模输出,单色性很好,并且稳定性很好,可是一般无跳模的激光器普遍都是有选频的内置结构或者 外腔结构,所以功率较低,这是其受到制约的一方面。

与脉冲腔衰荡光谱技术相比,连续腔衰荡光谱 技术采用窄线宽的连续激光器作为光源,极大提高 了系统分辨率及检测精度,但同时由于其工作特点 使得检测装置增加了阈值关断以及模式匹配模块, 提高了装置系统复杂性以及调制光路的难度。 3.2 模式匹配

在腔衰荡光谱技术中,实现痕量气体检测需要 先实现 CRDS 技术的模式匹配,即空间模匹配和频 率匹配。空间模匹配是指激光光源发出的高斯光束 与谐振腔腔横模匹配问题,当激光模与腔横模发生 模式失配时,会导致入射光束无法耦合至谐振腔内, 引起模式转换,激发多阶横模影响测量精度。为解 决此问题,可以通过在稳定的谐振腔前,增加模式匹 配透镜,使得入射光能最大限度耦合进谐振腔内。 横模匹配示意图如图 4 所示,稳定的谐振腔可以通 过高斯光束传输矩阵理论进行设计。



Fig. 4 Matching horizontal modes^[26]

频率匹配是指入射激光频率、谐振腔的腔纵模、 待测气体的吸收谱线三者之间的良好匹配。根据多 光束干涉理论,只有当入射光在谐振腔纵模上有频 率分量时,才有该频率分量的透射光强。气体分子 对光的吸收具有选择性,不同分子的吸收光谱不同, 同一种分子在不同频率下对光的吸收效果也不同, 所以对入射光频率有特定要求。常见的频率匹配方 法主要包括腔长调制和波长调制^[26]。腔长调制是 指在腔镜上安装压电陶瓷(PZT)等位移元件,通过 位移元件调节腔长,改变腔体频率,使其在一个自由 光谱范围内与激光器频率重合,实现频率匹配;波长 调制是指在保证腔长不变的前提下,通过改变温度 或者注入电流来调谐激光器输出波长,以此实现频 率匹配,但如果通过改变温度的方式,容易产生热滞 效应,从而引起误差。

3.3 关光方式

由于脉冲光源的特性在 CRDS 技术中可以实现 自关断,产生衰荡现象,在此不作过多描述。本节将 介绍连续光源的关光方式,连续光源的光关断的方 式主要有两种^[27]:1)在光路中插入光开关,如声光 调制器(Acousto-Optical modulator, AOM)或电光调 制器(Electro-Optical Modulator, EOM);2)通过快速 调制,改变入射激光频率或幅值。采用第一种光关 断方式,关断迅速彻底,有利于产生更接近于单指数 衰减的衰荡曲线;但需要额外光电器件以及较高的 驱动电压,会增加装置的复杂程度和成本。

2014年,Bostrom 等人引入一种不同的频率调 制关断方法,通过近红外二极管激光器向主激光器 注入第二束激光,使得主激光器频率位移来实现关 断^[28],原理如图 5 所示。在不到一微秒的时间内使 激光模与腔模失谐,同时不干扰腔锁定,并且避免了 调制激光器电流产生的热效应。这种方法不改变锁 定激光的电流,允许它在干扰脉冲结束后重新注入 到腔内,实现频率匹配。光注入关断的原理是通过 从激光器向主激光器注入光,光子能量引起载流子 密度变化,进而使得内部折射率发生变化引起频率 偏移,而这种脉冲激光的光注入引起的频率位移足 以使激光偏离共振。





Fig. 5 Schematic diagram of optical injection shutdown^[28]

2019 年, Kaariainen, T. 等将中心波长为 1310 nm的近红外激光器注入到中心波长为4.5 μm 的 QCL 中,从而调制 QCL 的振幅和频率,图6为实 验装置原理图。频率的移位导致谐振腔光注入快速 中断,通过测量腔衰荡时间,将该方法与采用快速电流调制的关断方法进行了比较。结果表明,这种方法与更传统的电流调制相当,但显著降低了 QCL 驱动器的带宽要求。另一个潜在的优势是,与电调制相比,它可以更快、更精确地恢复到原始频率,为MIR 激光光谱学的其他潜在应用开辟了道路^[29]。



图 0 头短衣直原理图 Fig. 6 Schematic diagram of the experimental device^[29]

3.4 近、中红外 CRDS 技术对比分析

随着气体检测研究的发展,近红外吸收光谱法 检测已经逐渐无法满足科研人员对同位素探测的检 测精度需求,因此国内外很多研究机构投入大量资 源在中红外激光器光源的研究上。尽管近、中红外 CRDS 技术原理相同,但由于波段、实验器件以及光 源等的区别,两者存在灵敏度差异。近、中红外 CRDS 技术最大的差异是波段不同,因此本小节将 着重分析谱线强度引起的灵敏度差异。

3.4.1 谱线强度

中红外波段位于 3~13 µm 的"指纹"区,是气体分子的基带吸收区域,可以检测许多气体分子^[30-31],其分子振动跃迁强度比高度非谐波振荡器的第一泛音强 2 个数量级^[32],如:CH₄在 3.3 µm 处的吸收强度是其在 1.6 µm 处的 163 倍,理论检测下限可达 0.9 ppb;CO 在 4.6 µm 处的吸收强度是其在 2.3 µm 处的 128 倍,理论检测可达 0.3 ppbv^[33]。

在近红外波段,甲烷检测常选用 1.65 μm 处的 泛频吸收峰,该吸收峰同时也被 M. Kiseleva 等证明 了与 HITRAN 数据库的数据是一致的^[34]。2015 年,中国科学院安徽光学精密机械研究所孙丽琴等 人使用近红外连续激光器与 CRDS 技术结合,选择 1653.73 nm 处的甲烷光谱吸收峰,对甲烷进行测 量,浓度检测极限达到 1.0×10⁻⁹ cm⁻¹,可用于大气 CH₄ 的连续测量^{[35]。}2010年,德国马克思 – 普朗克 研究所的 Chen, H. 等在机载条件下对亚马逊雨林 上空的大气环境进行了检测。在飞机活动期间,该 小组基于环境空气标准,使用 CRDS 分析仪进行检 测,检测灵敏度优于 0.05 ppm,足以用于高灵敏度 CO₂ 和 CH₄ 的连续空中测量^[36]。

在中红外波段则常选择 7.66 μm 处的基频吸 收带,2019 年,电子科技大学的唐静等人采用外腔 无跳模量子级联激光器与连续腔衰荡光谱技术相结 合对 CH₄ 和 N₂O 进行了同时测量,CH₄ 灵敏度极限 为 7.2×10⁻¹⁰ cm⁻¹,检测精度为 13 ppt,通过校正温 度影响,灵敏度极限可提高至 2.3×10⁻¹⁰ cm⁻¹,检测 精度可进一步提高至 5 ppt^[37]。

不局限于甲烷,1999年, Paldus 等人采用波长为 8.5 µm的 CW-QCL 对氮气背景下的 NH₃ 进行检测,采用 环形腔的设计,最终得到了在 N₂ 中氨最小 3.4×10⁻⁹ cm⁻¹ 的灵敏度以及 0.25 ppbv 的检测限^[38]。该小组指 出:不稳定的 DFB-QCL 在频率上几乎与以前使用的 近红外外腔二极管激光器一样,而由于氨特征的吸 收强度明显强于先前报道的水泛音,因此在中红外 的总体检测限提高了 3 个数量级。该小组的实验结 果也反映了谱线强度对检测限的影响。

近红外与中红外对比之下,基于上述案例,中波 红外甲烷检测比近红外的检测精度高出一个甚至多 个数量级,这意味着中波红外痕量气体检测比近红 外更具优势,这是由于中红外波段分子吸收线的强 度比近红外波段要大几个数量级;分子在中红外波 段的振动和转动光谱谱线非常丰富密集,典型的光 谱线宽约为2×10⁻³ cm⁻¹(~60 MHz)导致的^[33]。 结合两个优点,中红外能够达到更好的检测灵敏度。 以 C 同位素为例,对放射性¹⁴C 进行监测^[39],中红 外波段已经可以达到 ppt 级灵敏度。因此,越来越 多的科研人员投入中红外波段的 CRDS 技术研究 当中。

3.4.2 光程等效放大倍率

CRDS 技术中光程放大倍率由腔镜反射率决 定^[14],中波红外 CRDS 技术与近红外 CRDS 技术的 腔镜反射率略有差别,上述案例中孙丽琴等采用的 近红外腔镜反射率为 99.998 %^[35],唐静等采用的 中红外腔镜反射率为 99.98 %^[37]。而在 CRDS 技 术原理^[7]中,根据上述(3)式,腔衰荡时间与腔镜反 射率有关,反射率越大,光程放大倍率越大,衰荡时 间越长,可以达到更高的检测灵敏度。但上述案例 中,近红外腔镜反射率优于中波红外,检测精度却低于中波红外,表明中红外 CRDS 技术在较低腔镜反射率下依然可以达到超高灵敏度检测,体现了中红外波段痕量气体检测的优势。

3.4.3 探测器灵敏度

中红外探测器和近红外探测器的探测波长范围 不同,因此其性能参数存在一定差异,这也是影响 近、中红外 CRDS 技术探测灵敏度的重要因素之一。 本节中红外以 VIGO 探测器(PVA-3-1 × 1-TO39-NW-90)^[68]为例,近红外以 THORLABS 探测器 (PDA015C/M)^[69]为例,从噪声等效温差 NETD、量 子效率、比探测率以及响应时间四个角度与近红外 探测器进行对比分析,如表 1 所示。

表1 近、中红外探测器参数 Tab.1 Parameters of NIR and MIR detectors

探测器	NETD/mK	量子效率/%	比探测率 D*/(cm・Hz ^{1/2} ・W ⁻¹)	响应时间/s	
VIGO(PVA-3 - 1 × 1 - TO39-NW-90)	~ 10	50 ~ 80	7×10^{9}	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	
THORLABS(PDA015C/M)	~ 10	90 ~	1.3×10^{13}	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁴	

对红外探测器而言,比探测率是直接反映探测 器灵敏度的物理量,比探率越高,探测器性能越好。 综合对比来看,近红外探测器的性能比中红外探测 器检测性能更好,可能源于其工艺发展已经基本成 熟,但中红外探测器响应效率更快。虽然在室温条 件下,近、中红外探测器噪声等效温差相近,但在高 温条件下,由于近红外探测器比中红外探测器能量 峰值要高^[40],所以更容易受到高温背景下的杂散噪 声干扰,导致近红外探测器 NETD 会升高,而中红外 探测器由于能量峰值较低,所以依旧能保持较低的 NETD,满足高灵敏度的检测需求。

3.4.4 激光光源线宽

近红外(NIR)和中红外(MIR)激光光源的线宽 差异主要在于其工作原理。一般而言,MIR 激光发 射的波长比 NIR 长,因此产生的谐振腔模式数量较 少,导致其本身的峰值线宽比较窄。而 NIR 激光则 相对应的具有更宽的峰值线宽。且激光线宽的加宽 会导致透射光强迅速降低^[26],影响痕量气体检测, 图 7、8 分别展示了不同线宽的半导体激光频谱。







Fig. 8 Spectrum of the 160 Hz narrow-width laser^[41]

近红外和中红外激光光源的线宽差异对光谱学 检测灵敏度有一定的影响。由于中红外激光产生的 峰值线宽较窄,可以提供更高的分辨率和信噪比,从 而能够提高检测灵敏度^[42]。另一方面,近红外激光 的峰值线宽相对较宽,可能会导致多种成分被混淆, 降低其灵敏度。激光光源线宽还影响腔衰荡函数, 随着激光线宽增加,腔衰荡曲线逐渐偏离直线,单指 数近似逐渐失效^[43]。但通常情况下,分子吸收线宽 在大气压下处于 GHz 级别,因而在大多数测量中, 并不会因激光线宽不同造成较大差异^[44]。

4 中红外 CRDS 应用领域

4.1 大气环境监测领域

随着工业发展,在大气环境监测领域,痕量气体的检测对于许多科学和工业应用非常重要,例如空 气质量和工业排放监测,或有害物质检测。其中温 室气体 CO₂ 和 CH₄ 的检测尤其重要^[45]。

2017年, Abhijit Maity等报道了一种中红外连续 波腔衰荡光谱(CW-CRDS)技术,将CW-CRDS 与中心 波长为 7.5 μm 的外腔无模跳量子级联激光器(EC-QCL)结合。通过探测 CH₄ 最强烈的基本振动跃迁谱 线,分别位于 1327.244 cm⁻¹和1332.946 cm⁻¹的吸收 峰,对环境空气和人类呼吸样本中 CH₄ 的¹² C 和¹³ C 同位素进行了直接、定量和选择性的测量,实现 1.86 ×10⁻⁹ cm⁻¹等效噪声吸收系数^[46]。

对混合痕量气体浓度的同时检测是中红外光谱 检测痕量气体的重要研究领域之一,其中对碳氢和 氮氧混合气体的测量较为广泛。2019 年,电子科技 大学的唐静等人将 PDH 锁频与 CRDS 技术相结合, 基于工作在 7.4 ~ 7.8 μm 的可调谐量子级联激光 器(QCL)的光源,同时测量大气中甲烷和一氧化二 氮的浓度^[47]。研究发现,甲烷和一氧化二氮的浓度 可以达到 pptv 水平,同时实验室温度的变化也会导 致测量装置的衰荡光谱呈现单指数的形式。

2021年,Wei,Q.H. 等采用基于可调谐的7.6 μ m 量子级联激光器结合连续波腔衰荡光谱技术对环境空 气中的 CH₄和 N₂O 进行了同时检测,并且尽最大可能 的减少了水汽对检测结果的影响。研究表明,残余 水汽会导致 CH₄的测量浓度偏低,N₂O 的测量浓度 偏高,且 CH₄和 N₂O 的浓度误差与残余水汽的浓度 近似成线性正比。对于 3 L/min 的样气,经干燥装置 的残余水汽浓度稳定在 14 ppm,对应的水汽诱导误差 CH₄为-1.3 ppb,N₂O 为 3.7 ppbv^[48]。

4.2 生物医学检测领域

在过去的 20 年中,呼气中微量气体的定量检测 和分析已经发展成为生物医学科学中一个特别重要 的研究领域。尽管呼气中存在各种的气体分子是正 常的,但是呼出气体中挥发性有机化合物的性质、存 在和浓度会因人体代谢紊乱或疾病而改变,因此呼 出气体基质为监测代谢或疾病状况提供了本质上安 全且非侵入性的"人体诊断窗口",而对这些气体的 浓度检测,有利于早期疾病的诊断^[49]。

在生物医学领域,腔衰荡光谱技术主要被用于 呼出气体检测和微量同位素示踪等。2006年, Manne.等设计了一种基于脉冲量子级联激光器的 CRDS系统,用于量化呼吸中的氨含量,并可能应用 于生物医学领域,实验装置图如图9所示。为了减 小 CO₂、水汽和其他气体对 NH₃的干扰,他们选择 在 970 cm⁻¹附近对 NH₃进行检测,在 20 s的时间 分辨率下测量氨的检测极限为 50 ppbv,为医学临床 诊断中测定呼吸中的氨浓度提供了一种方法^[50]。



图 9 基丁腔衰汤尤谙的呼吸氨传感益的头短装直图^[50] Fig. 9 Experimental device of respiratory ammonia sensor based on cavity ring-down spectrum^[50]

2018年,周胜等采用工作在 5.3 μm 的连续波无 跳模外腔量子级联激光器(CW MHF EC-QCL)对人体 呼出气体中的 NO 进行检测,通过 CRDS 技术,几乎实 时监测了呼吸中的 NO(如图 10 所示),检测极限达到 了 4.1 × 10⁻¹⁰ cm^{-1[51]}(如图 11 所示)。实验结果表 明,中红外 CRDS 技术在健康诊断等方面具有巨大的 应用潜力,如图 12 所示,(a)、(b)分别为一名哮喘患 者和一名健康人员在 15 kPa 压力和室温下呼出气的 腔衰荡光谱。测量数据和相应的最佳拟合显示在上 部迹线中,两者之间的残差显示在下部迹线中^[51]。









2020年, Anhye Kim 等在中红外波段使用波长 扫描腔衰荡光谱技术(WS-CRDS)对人体血浆和尿 液样本中的¹⁴C放射性示踪剂进行了追踪, 再与传 统的 AMS 技术进行对比, 得到了两种方法检测结果 近似的结论。由于 CRDS 技术较于 AMS 在该领域 更加简便, 因而随着自动化样品界面的优化和进一 步的测试, CRDS 有望成为追踪微示踪剂调查的一 个简便、健全的方法^[52]。

4.3 同位素探测领域

现今,全世界面临着严峻的放射性碳排放、核设施的不完全使用以及大气、海洋非自然排放和作业等现象。以¹⁴C为例,由于¹⁴C的反应几乎只发生在石墨慢化剂中,且¹⁴C的半衰期长达5730年^[53]。而目前常用的放射性碳监测方法主要基于液体闪烁计数(LSC)或加速器质谱(AMS)^[54-55]。尽管这些技术可以获得很高灵敏度,但更多用于实验室检测。在这种情况下,光谱学通过提供灵敏和快速的检测能力已被证明是一种重要的工具。因此研发一台可便携部署场外测量的装置很有必要。

2015年,G. Genoud 等人搭建了基于 QCL 和 CW-CRDS 技术的红外光谱仪,这是 QCL 首次应用于场外 检测放射性¹⁴CO₂^[39]。该小组选择位于 2209.11 cm⁻¹ 处的吸收峰,检测灵敏度可达 2.1×10⁻⁹ cm⁻¹,最终 可得到 10 ppt 的检测限。但由于现场测量时的样品 是空气不是纯 CO₂,还需要提取空气中的 CO₂,才能 进行检测,因而该装置还是存在一定局限性。2020 年,美国 Panda,B等采用连续 EC-QCL 为光源,结合 CRDS 技术,在7.5 μ m 处对¹³CH₄ 进行了检测研究, 得到的最小吸收系数为 3.12×10⁻⁸ cm⁻¹。这个特 殊的光谱区域携带了最少的 H₂O 和 CO₂ 的吸收峰, 这也意味着该范围更利于大气中的甲烷检测^[56]。

2019 年, Pal 等采用波长为7.5 μm 的连续波外 腔量子级联激光器结合 CRDS 技术^[57],在0.4 cm⁻¹ 的激光单次激光扫描中同时在线监测了 H_2^{32} S、 H_2^{33} S、 H_2^{34} S。 H_2 S 的 S³²、S³³和 S³⁴同位素的检出限 分别为 1190 ppb、13 ppb 和 124 ppb,积分时间分别 为 264、261 和 247 s。研究结果表明,在0.05 cm⁻¹ 单次激光扫描中, CH₄、N₂O 和 H₂S 等表现出了很高 的灵敏度和分子特异性,这可能在将来对环境传感 领域的应用研究有所帮助。

2020年, Terabayashi 等报道了一种正在开发中的中红外光频梳(OFC), 用于中红外 CRDS 技术的频率锁定(如图 13、14 所示), 并对¹⁴CO₂ 进行了检测^[58]。制备样品中含有 8 Bq 的¹⁴C 标记葡萄糖与正常葡萄糖, ¹⁴C/¹²C 的比率为 1 × 10⁻⁸, 实验测得的比率为 0.9 × 10⁻⁸。结果表明, 与 PDH 锁频技术相比, OFC 有望以更低的成本减小激光线宽, 但长时间平均后的最小值也没有显著提高, 可能是其他因素限制了灵敏度。为进一步改进, 该小组还提出采用温度稳定的隔音外壳和电流同步扫描, 来减小 CRDS 系统对OFC 锁频的依赖。

2020年, Johannes Lehmuskoski 等搭建了一种基 于中红外腔衰荡光谱技术的便携式机载放射性碳原 位检测仪器。如图 15,采用中心波长为 4.527 μm 的 CW-QCL,选取 2209.109 cm⁻¹吸收线,在核电站 内进行实时监测,尽管样气浓度实时变化,但检出限 依旧稳定在几个 ppb^[59]。由于时间分辨率长达 45 min,该小组提出减小 CRDS 腔体体积可提高仪器的 时间分辨率,从而减少 CO₂ 的排放,缩短采样时间。 在最好的情况下,测量之间的时间间隔可以降低到几 分钟。这项工作展示了在受控实验室环境之外的放 射性碳的光学检测。该小组在核电站内进行了为期 一周的放射性碳连续监测,捕捉到了¹⁴C的浓度变化,
 在此期间检测仪器的最大检出限为 0.29 ± 0.23 ppb,
 对应活性浓度为 11 Bq/m³(如图 16 所示)。



图 13 基于光频梳锁频的 CRDS 装置图^[58]





Fig. 14 Results of MIR-OFC frequency locking^[58]





Fig. 15 Portable airborne radiocarbon in-situ detection instrument

本节综述了典型中红外腔衰荡光谱技术的应用 研究。表2是根据化合物一般类别排列,包括了碳 氢、碳氧、氮氧化合物、氨以及酸和一些有机物,总结 了各项研究的灵敏度、检出限等研究成果。



图 16 Loviisa 核电站放射性碳活性浓度随时间的连续测量^[59] Fig. 16 Continuous measurement of radiocarbon activity concentration over time at Loviisa Nuclear Power Plant^[59]

5 总结与展望

经过 20 多年的探索,中红外腔衰荡光谱技术 已发展成为一种较为成熟的红外吸收光谱检测技 术,其光源从最初的脉冲激光器发展到了性能更 好的窄线宽连续激光器,其中量子级联激光器从 需要低温环境发展到室温下连续工作;其探测器 的波长探测范围也从 3~5 μm 的近中红外波段拓 展到了 8~14 μm 的中远红外波段。本文综述了 中红外波段腔衰荡光谱技术的研究进展,总结了 腔衰荡光谱检测装置的工作原理、技术特点和典 型应用现状,并对近、中红外波段的 CRDS 技术进 行了对比分析。

半导体工艺的进步推动着半导体激光器和探测器的发展,使得激光检测波长范围不断扩大,测量气体种类不断增多,气体检测实验装置不断优化,使得中红外腔衰荡光谱技术能够达到更高灵敏度。1)

在光源上,半导体材料技术及工艺的发展,使得量子 级联激光器的线宽变窄,稳定性提高,波长调谐范围 变大,能够实现同装置条件下,对相近谱线的气体进 行高灵敏选择性测量;2)在腔体结构上,球载大气 检测、深海检测等领域对装置的大小、重量有较高要 求,微机械和微光电方向的发展使得微型结构腔能 够应用在中红外腔衰荡光谱检测装置中,同时中红 外波段优势也能保证其拥有较高灵敏度;3)在探测 器上,燃烧气体检测、呼出气体检测等领域都对探测

器的工作温度和探测波长有一定要求,半导体工艺 的发展使得 InSb 探测器向着多元合金、纳米结构发 展,实现了更好的信噪比、更高的工作温度和更广的 探测范围,将其与腔衰荡光谱技术结合起来能够满 足多数苛刻环境下的检测需求。随着科技进步,新 方法和新技术的不断出现,相信在不久的将来,中红 外腔衰荡光谱技术也能凭借其便携性、实时性、可靠 性和高精确性广泛用于各种环境下的痕量气体检测 研究。

表 2	基于腔衰荡光谱技术的不同痕量气体检测研究	
· / C =		

Species	Ref	Method	Λ⁄μm	Sensitivity ^a /(cm^{-1})	Mixingratio/(ppbv)	Int. Time ^c	sample
CH ₄	[60]	P-CRDS	3	5×10^{-8}	/	/	N_2/CH_4
	[30]	P-CRDS	3.3	2.8 × 10 ⁻⁸	50	4s	Air/CH_4
	[37]	CW-CRDS	7.6	7. 2 × 10 $^{-10}$	13ppt	10. 4s	Air
¹² CH ₄	[46]	CW-CRDS	7.5	1.38 × 10 ⁻⁸	52ppt	33	Breath/Air
¹³ CH ₄	[46]	CW-CRDS	7.5	1.38 × 10 ⁻⁸	38ppt	33	Breath/Air
14 CO	[39]	CW-CRDS	4. 527	2. 1 × 10 ⁻⁹	10ppt	20s	CO ₂ /N ₂
^{rr} CO ₂	[59]	CW-CRDS	4. 527	/	~ 10	45min	Gas radiocarbon
	[61]	CW-CRDS	5.2	2. 2 × 10 ⁻⁸	0.7	8s	N ₂ /NO
NO	[62]	CW-CRDS	5.26	/	~ 100	1 s	Engine exhaust
NO	[63]	CW-CRDS	5.2	1.01×10^{-9}	50 ± 2	13s	N ₂ /NO
	[51]	CW-CRDS	5.3	4. 1 × 10 $^{-10}$	0. 41	60s	Breath
N ₂ 0	[64]	P-CRDS	7.8	5 × 10 ⁻⁵	250	/	N ₂ /CH ₄
	[37]	CW-CRDS	7.6	7. 2 × 10 $^{-10}$	11ppt	10. 2s	Air
	[24]	CW-CRDS	5.2	4.8 × 10 ⁻⁹	4.5	/	Air
NO ₂	[65]	P-CRDS	6. 13	/	~ 100	1s	N_2 /Engine exhaust
	[65]	P-CRDS	6. 13	/	9	30s	Air
NH ₃	[66]	P-CRDS	6. 8	2. 21 × 10 ⁻⁸	9	120s	NH ₃ /H ₂ O/N ₂
	[50]	P-CRDS	10.3	/	50	20s	NH ₃ /H ₂ O/N ₂
	[25]	CW-CRDS	6.2	2. 78 × 10 ⁻⁹	740ppt	167s	Breath/Air
	[38]	CW-CRDS	8.5	3.4×10^{-9}	0. 25	/	NH ₃ /N ₂
${\rm H_2}^{32}{\rm S}$	[57]	CW-CRDS	7.5	1. 33 × 10 ⁻⁸	1190	264	H ₂ O/H ₂ S
H ₂ ³³ S	[57]	CW-CRDS	7.5	1. 33 × 10 ⁻⁸	13	261	H ₂ O/H ₂ S
${\rm H_2}^{34}{\rm S}$	[57]	CW-CRDS	7.5	1.33×10^{-8}	124	247	H ₂ O/H ₂ S
H ₂ CO	[67]	CW-CRDS	3.4	1.9 × 10 ⁻⁷	75	1s	H ₂ CO/N ₂
Ethanol	[22]	P-CRDS	3.8	3.2×10^{-8}	157	/	N ₂ /VCOs
Ether	[22]	P-CRDS	3. 8	3.2×10^{-8}	60	/	N ₂ /VCOs
acetone	[22]	P-CRDS	3.8	3.2×10^{-8}	280	/	N ₂ /VCOs

参考文献:

a tunable diode laser[J]. Applied Physics Letters, 1970, 16(9):351 - 354.

[1] Hinkley E D. High-Resolution infrared spectroscopy with

Ghorbani R, Schmidt F M. ICL-based TDLAS sensor for [2]

real-time breath gas analysis of carbon monoxide isotopes [J]. Optics Express, 2017, 25(11):12743-12752.

- [3] Nie W, Kan R F, Yang C G, et al. Research progress on the application of tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45 (9):0911001.
- [4] Van Helden J H, Lang N, Macherius U, et al. Sensitive trace gas detection with cavity enhanced absorption spectroscopy using a continuous wave external-cavity quantum cascade laser [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103 (13).
- [5] Hu S X, Chen Y F, Liu Q W, et al. Differential absorption lidar system for background atmospheric SO₂ and NO₂ measurements [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45 (9):0911009. (in Chinese) 胡顺星,陈亚峰,刘秋武,等. 差分吸收激光雷达系统 探测背景大气 SO₂ 和 NO₂ [J]. 中国激光, 2018, 45 (9):119-24.
- [6] Li B C, Gong Y. Review of cavity ring-down techniques for high reflectivity measurements[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2010, 47(2):27 - 37. (in Chinese)
 李斌成, 龚元. 光腔衰荡高反射率测量技术综述. 激光 与光电子学进展[J]. 2010, 47(2):27 - 37.
- [7] Scherer J J, Paul J B, O'keefe A, et al. Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: history, development, and application to pulsed molecular beams[J]. Chemical Reviews, 1997, 97(1):25-52.
- [8] Ye J,Ma L S,Hall J L. Sub-Doppler optical frequency reference at 1.064 μm by means of ultrasensitive cavity-enhanced frequency modulation spectroscopy of a C 2 HD overtone transition[J]. Optics Letters,1996,21(13):1000 – 1002.
- [9] Weiguang M, Yueting Z, Gang Z, et al. Review on Noise Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers-Zhongguo Jiguang, 2018, 45(9).
- [10] Anderson D Z, Frisch J C, Masser C S. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time [J]. Applied Optics, 1984, 23(8):1238-1245.
- [11] 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.
- [12] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, et al. CW cavity ring down spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 1997,264(3-4):316-322.
- [13] Ma G S, Liu Y, Deng H, et al. High finesse optical feedback cavity ringdown spectroscopy [J]. Optics and Precision Engineering, 2022, 30 (19): 2305 - 2312. (in Chi-

nese)

马国盛,刘英,邓昊,等.高精细度光学反馈腔衰荡光谱技术.光学 精密工程[J].2022,30(19):2305-2312.

- [14] Xu Y Y, Yu J, Mo Z Q, et al. Advances in cavity ringdown absorption spectroscopy research and typical applications[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58 (19):1-16.(in Chinese) 徐毓阳,余锦,貊泽强,等. 腔衰荡吸收光谱技术的研 究进展及典型应用[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(19):1-16.
- [15] Song S M, Yan C X. Trace methane detection based on cavity ring-down spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(7): 2023 - 2028. (in Chinese)
 宋绍漫,颜昌翔. 基于光腔衰荡光谱技术的痕量甲烷检测
 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(7): 2023 - 2028.
- [16] Maity A, Maithani S, Pradhan M. Cavity ring-down spectroscopy: recent technological advancements, techniques, and applications [J]. Analytical Chemistry, 2020, 93 (1): 388-416.
- [17] Wang Y, Ma G M, Zheng D, et al. Gas concentration sensing based on fiber loop ring-down spectroscopy: a review
 [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2021, 70:1 16.
- [18] Maithani S, Pradhan M. Cavity ring-down spectroscopy and its applications to environmental, chemical and biomedical systems [J]. Journal of Chemical Sciences, 2020,132:1-19.
- [19] Faist J, Gmachl C, Capasso F, et al. Distributed feedback quantum cascade lasers [J]. Applied Physics Letters, 1997,70(20):2670-2672.
- [20] Beck M, Hofstetter D, Aellen T, et al. Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature[J]. Science, 2002, 295 (5553):301 - 305.
- [21] Sukhorukov O, Lytkine A, Manne J, et al. Cavity ringdown spectroscopy with a pulsed distributed feedback quantum cascade laser[C]//Quantum Sensing and Nanophotonic Devices III. SPIE, 2006, 6127:58-68.
- [22] Zhou S, Han Y, Li B. Simultaneous detection of ethanol, ether and acetone by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy at 3.8 μm[J]. Applied Physics B,2016,122:1-8.
- [23] Romanini D, Kachanov A A, Stoeckel F. Diode laser cavity ring down spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 1997,270(5-6):538-545.
- [24] Banik G D, Som S, Maity A, et al. An EC-QCL based N 2 O sensor at 5.2 μm using cavity ring-down spectroscopy for environmental applications [J]. Analytical Methods, 2017,9(15):2315-2320.

- [25] Maithani S, Mandal S, Maity A, et al. High-resolution spectral analysis of ammonia near 6. 2 μm using a cw EC-QCL coupled with cavity ring-down spectroscopy[J]. Analyst, 2018, 143(9):2109-2114.
- [26] Wang J D. Study on mode-matching in continuous wave cavity ring-down spectroscopy [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020:42 - 44. (in Chinese)

王金舵.连续波激光腔衰荡光谱模匹配技术研究[D]. 北京:中国科学院大学,2020:42-44.

- [27] He Y, Orr B J. Rapidly swept, continuous-wave cavity ringdown spectroscopy with optical heterodyne detection: single-and multi-wavelength sensing of gases[J]. Applied Physics B,2002,75:267 - 280.
- [28] Bostrom G, Rice A, Atkinson D. Optical injection unlocking for cavity ringdown spectroscopy[J]. Optics Letters, 2014,39(14):4227-4230.
- [29] Kääriäinen T, Genoud G. Optical interruption of a quantum cascade laser for cavity ring-down spectroscopy [J]. Optics Letters, 2019, 44(21):5294 - 5297.
- [30] Whittaker K E, Ciaffoni L, Hancock G, et al. A DFGbased cavity ring-down spectrometer for trace gas sensing in the mid-infrared [J]. Applied Physics B, 2012, 109 (2):333-343.
- [31] Gmachl C, Capasso F, Sivco D L, et al. Recent progress in quantum cascade lasers and applications [J]. Reports on progress in physics, 2001, 64(11):1533.
- [32] Brown S S. Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies [J]. Chemical reviews, 2003, 103(12):5219-5238.
- [33] Chen D. Study on gas absorption characteristics measurement and sensing technology based on infrared laser spectroscopy[D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, 2007. (in Chinese) 陈东. 红外激光光谱气体吸收特性测量与检测技术研 究[D]; 中国科学院合肥物质科学研究院,2007.
- [34] Kiseleva M, Mandon J, Persijn S, et al. Accurate measurements of line strengths and air-broadening coefficients in methane around 1.66 μm using cavity ring down spectroscopy[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2019, 224:9 – 17.
- [35] Sun L Q, Chen B, Kan R F, et al. High-Sensitivity Rapidly Swept Cavity Ringdown Spectroscopy for Monitoring Ambient CH₄ [J]. Acta Optoca Sinica, 2015, 35(9):346 – 352. (in Chinese)

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 CH₄ 含量[J]. 光学学报,2015, 35(9):346-352.

- [36] Chen H, Winderlich J, Gerbig C, et al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010,3(2):375-386.
- [37] Tang J, Li B, Wang J. High-precision measurements of nitrous oxide and methane in air with cavity ring-down spectroscopy at 7.6 μ m[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(5):2851 – 2861.
- [38] Paldus B A, Harb C C, Spence T G, et al. Cavity ringdown spectroscopy using mid-infrared quantum-cascade lasers [J]. Optics Letters, 2000, 25(9):666-668.
- [39] Genoud G, Vainio M, Phillips H, et al. Radiocarbon dioxide detection based on cavity ring-down spectroscopy and a quantum cascade laser [J]. Optics Letters, 2015, 40 (7):1342-1345.
- [40] Rogalski A. History of infrared detectors [J]. Opto-Electronics Review, 2012, 20:279 - 308.
- [41] Liang W, Ilchenko V S, Savchenkov A A, et al. Whispering-gallery-mode-resonator-based ultranarrow linewidth external-cavity semiconductor laser [J]. Optics Letters, 2010,35(16):2822-2824.
- [42] Huang S H,Li Y J,Li B H,et al. Laser sources for optical fiber sensing [J]. Opto-Electronic Engineering, 2018, 45 (9):5-15. (in Chinese) 黄仕宏,李雨佳,李阜徽,等. 光纤传感用激光光源技术[J].光电工程,2018,45(9):5-15.
- [43] Ma H, Dong G X, He Q R, et al. A multiexponential model in cavity ring-down absorption spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1998, (2):8 - 11. (in Chinese)

马辉,董国轩,何秋荣,等.腔衰荡吸收多指数模型研究[J].光谱学与光谱分析,1998,(2):8-11.

- [44] Sigrist M W. Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary) [J]. Review of Scientific Instruments, 2003, 74(1):486-490.
- [45] Boucher O, Friedlingstein P, Collins B, et al. The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation[J]. Environmental Research Letters, 2009, 4(4):044007.
- [46] Maity A, Pal M, Banik G D, et al. Cavity ring-down spectroscopy using an EC-QCL operating at 7.5 μm for direct monitoring of methane isotopes in air[J]. Laser Physics Letters, 2017, 14(11):115701.
- [47] Tang J. The High-Sensitivity Detection Technology for Trace Gases based on Cavity Ring-Down Spetroscopy [D]. Chendu: University of Electronic Science and Technology of China, 2019. (in Chinese)

唐靖.基于光腔衰荡光谱的痕量气体高灵敏检测技术 [D];电子科技大学,2019.

- [48] Wei Q, Li B, Wang J, et al. Impact of residual water vapor on the simultaneous measurements of trace CH_4 and N_2O in air with cavity ring-down spectroscopy [J]. Atmosphere, 2021, 12(2):221.
- [49] Banik G D, Mizaikoff B. Exhaled breath analysis using cavity-enhanced optical techniques: A review [J]. Journal of Breath Research, 2020, 14(4):043001.
- [50] Manne J, Sukhorukov O, Jäger W, et al. Pulsed quantum cascade laser-based cavity ring-down spectroscopy for ammonia detection in breath [J]. Applied optics, 2006, 45 (36):9230-9237.
- [51] Zhou S, Han Y, Li B. Pressure optimization of an EC-QCL based cavity ring-down spectroscopy instrument for exhaled NO detection[J]. Applied Physics B,2018,124:1-8.
- [52] Kim A, Dueker S R, Dong F, et al. Human ADME for YH12852 using wavelength scanning cavity ring-down spectroscopy(WS-CRDS) after a low radioactivity dose [J]. Bioanalysis,2020,12(2);87-98.
- [53] Kutschera W. Applications of accelerator mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2013, 349:203-218.
- [54] Huskisson N S, Ward P F V. A reliable method for scintillation counting of 14CO2 trapped in solutions of sodium hydroxide, using a scintillant suitable for general use[J]. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1978, 29(12):729-734.
- [55] Brown R M, Andrews H R, Ball G C, et al. 14C content of ten meteorites measured by tandem accelerator mass spectrometry [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 67(1):1-8.
- [56] Panda B, Maithani S, Pradhan M. High-resolution investigation of temperature and pressure-induced spectroscopic parameters of C-13-isotopomer of CH₄ in the nu(4) band using cavity ring-down spectroscopy [J]. Chemical Physics, 2020, 535.
- [57] Pal M, Maithani S, Maity A, et al. Simultaneous monitoring of 32 S,33 S and 34 S isotopes of H 2 S using cavity ringdown spectroscopy with a mid-infrared external-cavity quantum cascade laser [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(5):860 - 866.
- [58] Terabayashi R, Saito K, Sonnenschein V, et al. Mid-infrared cavity ring-down spectroscopy using DFB quantum cascade laser with optical feedback for radiocarbon detec-

tion[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2020, 59(9):092007.

- [59] Lehmuskoski J, Vasama H, Haämaälaäinen J, et al. Online monitoring of radiocarbon emissions in a nuclear facility with cavity ring-down spectroscopy [J]. Analytical Chemistry, 2021, 93 (48):16096-16104.
- [60] Bahrini C, Bénilan Y, Jolly A, et al. Pulsed cavity ringdown spectrometer at 3 μm based on difference frequency generation for high-sensitivity CH₄ detection [J]. Applied Physics B,2015,121:533 – 539.
- [61] Kosterev A A, Malinovsky A L, Tittel F K, et al. Cavity ringdown spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser[J]. Applied Optics, 2001, 40(30):5522-5529.
- [62] Sumizawa H, Yamada H, Tonokura K. Real-time monitoring of nitric oxide in diesel exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy [J]. Applied Physics B, 2010,100:925-931.
- [63] De A, Banik G D, Maity A, et al. Continuous wave external-cavity quantum cascade laser-based high-resolution cavity ring-down spectrometer for ultrasensitive trace gas detection [J]. Optics letters, 2016, 41(9):1949-1952.
- [64] Namjou K, Cai S, Whittaker E A, et al. Sensitive absorption spectroscopy with a room-temperature distributedfeedback quantum-cascade laser [J]. Optics Letters, 1998,23(3):219-221.
- [65] Yamamoto Y, Sumizawa H, Yamada H, et al. Real-time measurement of nitrogen dioxide in vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy [J]. Applied Physics B,2011,105:923-931.
- [66] Gadedjisso-Tossou K S, Stoychev L I, Mohou M A, et al. Cavity ring-down spectroscopy for molecular trace gas detection using a pulsed DFB QCL emitting at 6. 8 μm [C]//Photonics. MDPI,2020,7(3):74.
- [67] Peltola J, Vainio M, Ulvila V, et al. Off-axis re-entrant cavity ring-down spectroscopy with a mid-infrared continuous-wave optical parametric oscillator [J]. Applied Physics B,2012,107:839-847.
- [68] Vigo. Inas room temperature photovoltaic infrared detector [EB/OL]. (2023 - 01 - 30) [2023 - 05 - 25]. Https:// vigophotonics. com/product/pva - 3 - 1x1 - to39 - nw - 90/
- [69] Thorlabs. PDA015C(/M) ingaas Amplified Detector User Guide[EB/OL]. (2017 - 03 - 22)[2023 - 05 - 25]. Https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm? Partnumber = PDA015C/M.