

基于V型腔增强吸收光谱技术的一氧化碳检测研究

万福¹, 陈伟根¹, 漆薇¹, 邹经鑫¹, 顾朝亮¹, 杜玲玲¹, 陈曦²

(1. 重庆大学输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044;

2. 国网重庆市电力公司电力科学研究院, 重庆 401123)

摘要: 论文基于光反馈原理及V型增强腔技术, 结合量子串级激光器, 搭建了CO吸收光谱检测系统. 研究并实现了光反馈效应(反馈相位自动可调)、偶数和奇数腔模式效应、激光器阈值电流降低效应. 系统有效反射率达到99.979%, 在物理长度为47 cm的光腔内实现了4.48 km有效吸收路径. 通过自动调节V型腔长, 使光谱分辨率从 0.0053 cm^{-1} 提高到 0.0011 cm^{-1} . 通过阿伦方差分析, 确定了最高信噪比的积分时间为53 s. 气体压强40 torr, 温度20 °C时, 系统对CO(R(6)吸收线)检测准确度及检测极限分别达到 $(97.79 \pm 0.07)\%$ 和 $(0.49 \pm 0.04)\text{ ppb}$. 也分析和证明了气体压强对CO的峰值吸收强度、检测准确度及检测极限的影响.

关键词: 腔增强吸收光谱; 光学反馈; 一氧化碳

中图分类号: O433.5+1 文献标识码: A

Detection of CO based on V-shaped cavity-enhanced absorption spectroscopy

WAN Fu¹, CHEN Wei-Gen¹, QI Wei¹, ZOU Jing-Xin¹, GU Zhao-Liang¹, DU Ling-Ling¹, CHEN Xi²

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology,

Chongqing University, Chongqing, 400044, China;

2. State Grid Chongqing Electrical Power Research Institute, Chongqing, 401123, China)

Abstract: In this paper, based on optical feedback theory and V-shaped cavity-enhanced absorption spectroscopy, combined with quantum cascade laser, a detection system for CO was built up. The optical feedback effect, even and odd modes effect, and threshold current lowering effect were studied. The effective reflectivity of 99.979% and the effective absorption path of 4.48 km in a cavity with physical length of 47 cm were obtained. By adjusting the length of V-shaped cavity automatically, the spectral resolution was improved to 0.0011 cm^{-1} from 0.0053 cm^{-1} . With the best integration time of 53 s obtained by allan variance, this optical system allows detection for the R(6) band of CO with high accuracy of $(97.79 \pm 0.07)\%$ and the detection limit of $(0.49 \pm 0.04)\text{ ppb}$ at pressure of 40 torr and temperature of 20 °C. The effects of gas pressure on the absorption peak value, detection accuracy and detection limit for CO were also analyzed and demonstrated.

Key words: cavity-enhanced absorption spectroscopy, optical feedback, carbon monoxide

PACS: 42.79.-e, 33.20.Ea, 25.20.Dc, 42.50.Gy

引言

一氧化碳(CO)是一种无色、无味的有毒气体, 如与血红蛋白结合, 使人因缺氧而昏迷甚至死

亡^[1]. CO是可燃气体, 为煤气的主要成分, 遇火就会发生爆炸, 在煤气生产、输配, 存储和使用的各个环节都需加强对CO的检测, 严防煤气事故发生^[2]. CO也是变压器油纸绝缘老化的分解产物, 其产气速

收稿日期: 2014-07-09, 修回日期: 2015-06-06

Received date: 2014-07-09, revised date: 2015-06-06

基金项目: 国家创新研究群体基金(51321063), 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ160007)国家自然科学基金面上项目(51277185)资助的课题

Foundation items: Project supported by the Funds for Innovative Research Groups of China (51321063), the Special Funds for the Development of National Major Scientific Instruments and Equipment (2012YQ160007), and the National Natural Science Foundation of China (51277185)

作者简介(Biography): 万福(1987-), 男, 湖南益阳人, 师资博士后, 主要研究腔增强吸收光谱在气体检测中的应用. E-mail: wanfuhappy@163.com

率和浓度的准确测量是判断绝缘纸老化的前提^[3]. 因此,开展对一氧化碳痕量气体的检测具有十分重要的意义.

红外吸收光谱检测技术具有不消耗样气、高选择性和高准确度的特点,其被广泛应用于气体检测领域^[4]. 腔增强吸收光谱技术(cavity-enhanced absorption spectroscopy, 简记为 CEAS)^[5]指采用不同方法来增加有效光学吸收路径,以提高检测灵敏度的技术,国内外学者已开展大量研究^[6]. 但采用腔增强吸收光谱技术进行 CO 检测,国内外研究还较少. Michael^[7]等人基于搭建的锁模光纤激光器的 CEAS 检测系统,对呼出气体进行检测:CO(吸收线 $6\,390.83\text{ cm}^{-1}$)最低检测极限为 900 ppb; Robert^[8]等人搭建了基于量子级联激光器(quantum cascade laser, 简记为 QCL)的离轴 CEAS 检测系统,应用于对流层大气检测:CO($2\,172.8\text{ cm}^{-1}$)最小检测限及检测准确度分别为 24、0.2 (ppb). 裴世鑫^[9]等人搭建了基于可调谐 DFB 激光器的 CEAS 检测系统,对 CO($6\,354.18\text{ cm}^{-1}$)进行检测分析,最小检测限为 $5.687 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$.

本文搭建了一套由 LabVIEW 自动控制的光反馈腔增强吸收光谱检测系统:设计了 V 型增强腔来选择特定频率的反馈光;智能调节光腔和激光器之间的距离,维持反馈光与腔谐振的相位匹配;智能调制光腔长度,提高了光谱分辨率及检测准确度;基于阿伦方差,确定了光谱最优信噪比的平均次数及积分时间,提高了检测极限;利用 HeNe 激光器辐射的可见红光来引导不可见中红外辐射,优化系统光路. 且利用腔衰荡光谱技术(cavity ring-down time spectroscopy, 简记为 CRDS)测得了真空状态下的腔衰荡时间,进而得到了系统增强参数. 以 CO 吸收线 R(6)为研究对象,实现了对 100 ppb CO 的高准确度、高灵敏度测量. 通过 CO 在不同气体压强下的吸收实验,论证了气体压强对吸收峰值、检测准确度及检测极限的影响.

1 OF-CEAS 基本理论

1.1 光反馈下的频率锁定原理

如果能恰当地设计光学路径、调节激光器与光学谐振腔的距离,激光将在延迟一定的时间后,返回激光腔,称为光学反馈(optical feedback, 简记为 OF). 当激光器开始共振于反馈光频率时,激光频率将锁定(频率锁定). 这有助于建立稳定的腔模式,使激光注入效率增加. 光反馈下的激光频率可表示

为^[10]

$$\begin{aligned} v &= \delta v + v_0 \\ &= -\sqrt{1+e^2} \sqrt{g} \frac{1}{2\pi} \frac{c}{\eta l_i} \frac{1-r}{\sqrt{r}} \\ &\quad \sin(2\pi v\tau + \arctan e) + v_0 \end{aligned} \quad (1)$$

其中, δv 表示光反馈下激光频率 v 与激光器自由发出频率 v_0 之间的偏移频率, e 是线宽增强因子, g 为反馈光功率分量, c 为光速, ηl_i 为光学谐振腔有效长度, r 为激光端面光强度的反射率, τ 为反馈光子的往返时间.

当激光器锁定后,输出频率将保持不变,而自由激发频率随扫描电流变化. δv 将不断增加,直到最大值.此时,激光输出频率将跳转到自由激发频率而随扫描电流线性变化,直到锁定下一个腔共振频率.

1.2 光反馈下的电流阈值降低效应

对于 QCL,注入的电流将激发增益介质提供的电子,形成粒子数反转. 单次往返期间内,当腔内自发与受激产生的光子数超过波导和传输吸收的光子损耗时,QCL 将发出激光,此时的注入电流值称为阈值电流. 在外部光反馈下,返回激光腔的光子数将极大地激发光子发射,降低阈值电流. 阈值电流降低效应提高了激光输出功率,有利于提高气体检测灵敏度. 光反馈下的 QCL 阈值电流 $I_{\text{VPT,OF}}$ 可表示为^[11]

$$I_{\text{VPT,OF}} = I_{\text{VPT}} \left(1 + 2f_d \tau_p \ln \left[\sqrt{r} \frac{1 + \sqrt{r\beta}}{\sqrt{r} + \sqrt{\beta}} \right] \right) \quad (2)$$

其中, I_{VPT} 是 QCL 自由发射的阈值电流, f_d 是一阶纵模间隔, τ_p 激光光子生命周期, r 为激光端面光强度的反射率, β 是电流增益系数.

1.3 V 型增强腔

CEAS 主要利用高品质因素的光腔来增加吸收路径,以提高检测灵敏度. 根据不同的需要,可采用不同结构的增强腔. 对于如图 1 所示的 V 型增强腔,光在由三块镜片(M_6 , M_7 及 M_8)组成的光腔中多次反射,实现了吸收路径的增加. 激光腔后透射功率幅值 $V_{\text{post-c}}$ 与耦合进入光腔功率幅值 V_{in} 关系为^[12]

$$\frac{V_{\text{post-c}}}{V_{\text{in}}} = \left(\frac{T_{\text{eff}} e^{-\alpha \frac{L_1}{2}}}{1 - R_{\text{eff}}^2 e^{-\alpha(L_1+L_2)}} \right) \quad (3)$$

其中, T_{eff} 为 V 型腔中镜片有效透射系数,等于 $1 - R_{\text{eff}} - (S_{\text{eff}} + A_{\text{eff}})$ (R_{eff} 、 S_{eff} 及 A_{eff} 分别为镜片有效反射率、散射及吸收损耗系数和), L_1 和 L_2 为 V 型腔两臂长度, α 为计算出气体吸收系数.

1.4 阿伦方差

通常,信噪比决定了光谱仪的检测极限. 对于独

立的统计测量,可采用信号平均的方法来提高信噪比,其与信号平均时间的平方根成线性关系.然而,系统存在漂移现象,上述线性关系通常只在 30 s 到 120 s 内成立.可通过阿伦方差对时域信号进行分析,进而确定信号平均的最优时间,以得到最优信噪比.如将时域信号分成长度为 t 的 M 个小组,每组含有 $N = t/\Delta t$ 个元素,阿伦方差 σ_{Allan}^2 可由下式来表示^[13]

$$\sigma_{\text{Allan}}^2(t) = \frac{1}{2(M-1)} \sum_{k=1}^M [\overline{A_{k+1}(t)} - \overline{A_k(t)}]^2, \quad (4)$$

其中 $\overline{A_k(t)}$ 为每小组的数据积分值.

2 基于光反馈腔增强吸收光谱的气体检测系统

搭建的基于 OF-CEAS 的气体检测光学系统框图如图 1 所示:采用了连续输出单模 QCL,中心波长为 4.6 μm .通过调节电流和温度,输出波长可在 4.589 和 4.610 μm 之间变化.采用镀 CaF_2 高透高反镜片来搭建 V 型腔:中心腔镜片 (M_6) 为平面镜,末端镜片 (M_7 、 M_8) 是凹面镜,曲率半径为 1 m.激光经准直后,一部分激光经 M_3 及 M_6 背面透射进入 V 型腔,在镜片 M_6 、 M_7 、 M_8 正面之间多次来回反射.增强激光透射出 M_7 后,到达光学探测器 1,产生腔后透射功率幅值 $V_{\text{post-c}}$.另一部分激光被楔形 ZnSe 镜片 M_3 反射后,到达光学探测器 2,形成腔前参考功率幅值 $V_{\text{pre-c}}$,其被用来校正因气体吸收产生的功率损失.光学探测器的峰值探测能力为 $6 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1}/2\text{W}^{-1}$.涡轮泵抽真空能力达到 0.3 torr;数据采集卡 USB-6251 用来采集电压信号 $V_{\text{pre-c}}$ 和 $V_{\text{post-c}}$.配置的 CO 标准浓度气体用来检测搭建的光学系统性能,储存在气体球中.

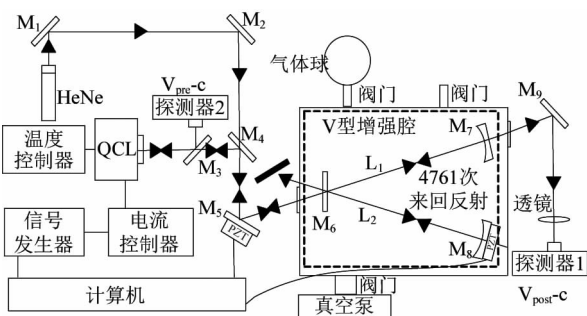


图 1 基于光反馈腔增强吸收光谱的气体检测系统方框图
Fig. 1 Block Diagram of OF-CEAS gas detection system

该光学硬件系统具有如下 4 大特点:

1) 采用了 V 型增强腔的设计,使镜片 M_6 直接背反射光不返回激光腔,而只有经过 V 型腔且与腔模式共振的光才能返回激光腔,形成频率锁定及稳定的腔模式,有利于提高气体检测准确度.

2) 采用压电转换器 (piezoelectric transducer, 简称为 PZT, MDT694A, Thorlabs) 来调节安装镜片 M_5 的底座,可优化光学腔和激光器之间的距离,维持反馈光与腔谐振的相位匹配,最终形成稳定的腔模式.

3) 光腔谐振频率必须满足

$$v = \frac{nc}{2L}, \quad (5)$$

其中 v 为激光频率, c 为光速, L 为光腔长度, n 取整数.

因此,采用另一个 PZT 来细微调节 M_8 的位置及 V 型腔臂长 L_2 ,则可提高谱线分辨率.

4). 利用 HeNe 激光器辐射的可见红光来引导不可见中红外辐射,使系统光路最优化.

3 光学系统参数及对 CO 的检测分析

3.1 光学系统参数的测量

设置激光器温度为 -20°C ,以频率 20 Hz 扫描电流 ($240 \pm 20 \text{ mW}$).基于腔内单腔模对称性理论,运行程序 LabVIEW 使激光频率锁定腔共振模式.调节 M_4 、 M_5 和 QCL,使 QCL 与 M_6 的距离等于腔臂长 L_1 与 L_2 ($L_1 = L_2 = 47 \text{ cm}$) 的和,确保反馈光以相同相位返回激光器.观察到:(1) 建立的腔模式在扫描电流上升坡比下降坡更稳定.这是因为,光反馈在扫描电流上升坡对 QCL 的激光发射影响更大,有利于频率锁定.(2) 图 2 显示了 QCL 电流阈值降低效应:光反馈锁定腔模式下的电压信号 $V_{\text{pre-c}}$ 比无腔模时要大约 0.000 8 V,等效于阈值电流减少约 1.07 mA.(3) 图 2 上部显示了交替出现强度较大和较小的偶数和奇数一阶纵模.这是因为镜片 M_6 对不同模式有着不同的影响:偶数模在此处具有强度最大值,奇数模则具有强度节点,这种差异影响了 M_6 上的反射损耗和透过能量,进而影响模式强度.在进行光谱分析时,必须分成奇数和偶数模两个组,每种模式都有其对应的基线^[14].

系统有效反射率是整个光学系统非常重要的参数,可通过 CRDS^[15] 的衰荡时间来推导.在对应最后一个腔模式的扫描电流后加入一个负方波来实现瞬时且有效地关闭 QCL,使其脱离腔模式谐振影响,实现了系统 CRDS 测量,如图 3 所示.腔衰荡时间 τ_0

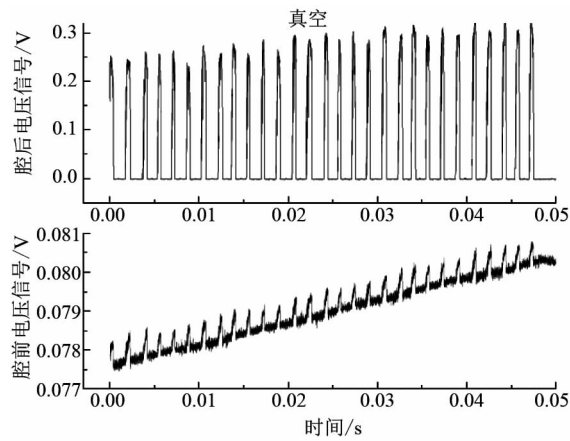


图2 上图:真空下的偶数和奇数模 下图:QCL 的电流阈值降低效应

Fig.2 upper panel: Even and odd modes in vacuum. lower panel: threshold current lowering effect of QCL

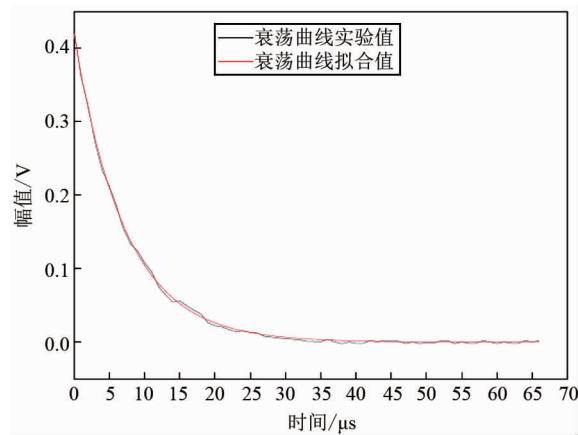


图3 实验与拟合衰荡曲线

Fig.3 Experimental and the fitted ring-down decay

为 $7.46 \mu\text{s}$. 则系统有效反射率 R_{eff} ($\ln R_{\text{eff}} = -(L_1 + L_2)/(2c\tau_0)$) 为 99.979%, 对应 V 型腔的品质因素 $F (= \pi R_{\text{eff}}/(1 - R_{\text{eff}}^2))$ 为 7 478.41 V 型增强腔使一个光子在腔内平均来回反射 4 761 ($= 2F/\pi$) 次, 等价于在物理长度为 47 cm 的光腔内, 实现了 4.48 km 的光学有效吸收路径^[16].

3.2 基于 OF-CEAS 的 CO 检测分析

以 CO 的基频振转吸收线 R(6) ($2\ 172.758 \text{ cm}^{-1}$)^[33] 为检测对象. 将配置的标准浓度为 100 ppb 的 CO、CO₂、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、CH₄ 及 H₂ 的混合气体(载气为 Ar)注入腔室中, 直到稳定到 40 torr. 设定激光器温度为 -25°C , 以 20 Hz 的频率调制电流 ($240 \pm 26 \text{ mW}$), 使光谱扫描, 找到目标吸收线 $2\ 172.758 \text{ cm}^{-1}$. 待腔模式稳定后, 利用 labVIEW 编

程来确定每个腔模式下 $V_{\text{pre-c}}$ 和 $V_{\text{post-c}}$ 峰值, 并按式 (6) 进行归一化处理^[16], 得到 CO 的吸收光谱图及其洛伦兹拟合曲线如图 4 所示: 光谱分辨率为 $0.005\ 3 \text{ cm}^{-1}$.

$$\alpha = C_{\text{sys}} / \sqrt{V_{\text{post-c}}/KV_{\text{pre-c}}} \quad (6)$$

其中, 系统常数 C_{sys} 为 $9.86 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, K 为耦合进入光腔功率幅值 V_{in} 与腔前参考信号 $V_{\text{pre-c}}$ 的比值, 为 7.45.

CO 浓度测量值可由下式来表示^[16]

$$[X] = \alpha_{\text{INT}}/N\sigma_{\text{INT}} \quad (7)$$

其中, N 为腔内气体分子密度, 等于 1.32×10^{18} 个/ cm^3 (压强 40 torr、温度 20°C); σ_{INT} 为吸收线强度 (单位为 $\text{cm}^{-1}/\text{molecule cm}^{-2}$)^[33]. α_{INT} 为吸收损耗 α 的积分值 (单位为 cm^{-2}), 可由吸收光谱图进行洛伦兹拟合求得. 100 ppb CO 浓度测量值为 (83.56 ± 4.28) ppb (5 次测量), 检测准确度仅为 $(83.56 \pm 4.28)\%$.

而 OF-CEAS 检测系统对 CO 的检测极限可由噪声水平来表示, 如下式所示^[16]

$$n_{\text{min}} = \pi\sigma\gamma/\alpha_{\text{INT}} \quad (8)$$

其中, σ 为光学系统拟合基线噪声标准差, 为 $(2.61 \pm 0.43) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$; γ 为碰撞增宽半高宽. 则 CO 最小检测分子密度约为 $(7.70 \pm 1.28) \times 10^9$ 个/ cm^3 , 等价于最低检测浓度为 (5.83 ± 0.97) ppb (压强 40 torr、温度 20°C).

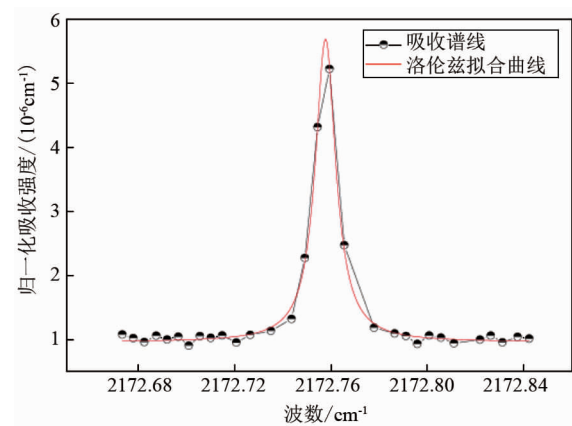


图4 压强 40 torr、温度 20°C , CO $2\ 172.758 \text{ cm}^{-1}$ 吸收线的 OF-CEAS 图

Fig.4 OF-CEAS spectrum of CO absorption line in $2\ 172.758 \text{ cm}^{-1}$ at pressure of 40 torr and temperature of 20°C

为提高检测极限, 通过 labVIEW 对 10 000 次连续光谱数据进行阿伦方差分析, 确定了最优平均次

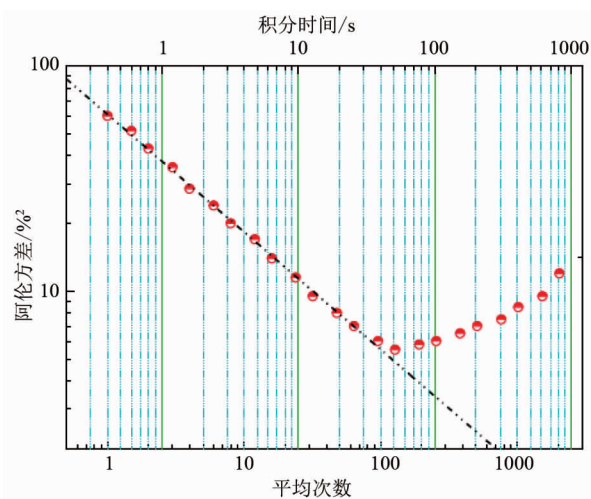


图5 阿伦方差与平均次数、积分时间的双对数图
Fig. 5 Log-log plot of Allan variation versus average times and integration time

数及积分时间. 阿伦方差双对数图如图 5 所示: CO 吸收光谱平均 128 次 (积分时间 53 s) 时, 阿伦方差最小, 信噪比最高. CO 检测准确度的提高, 可通过 labVIEW 编程自动等距离调制光腔长度, 提高光谱分辨率及拟合精度来实现. 最优积分时间下的 CO 吸收谱 (光腔长度等距离调制 5 次) 如图 6 所示; 光谱分辨率从 0.0053 cm^{-1} 提高到 0.0011 cm^{-1} . 由式 (7)、(8) 可得, CO 计算浓度值为 $(97.79 \pm 0.07) \text{ ppb}$, 接近其真实值 100 ppb ; 检测准确度达到 $97.79 \pm 0.07\%$, 提高了 14.23% . 最低检测极限为 $0.49 \pm 0.04 \text{ ppb}$, 提高了约 11.90 倍.

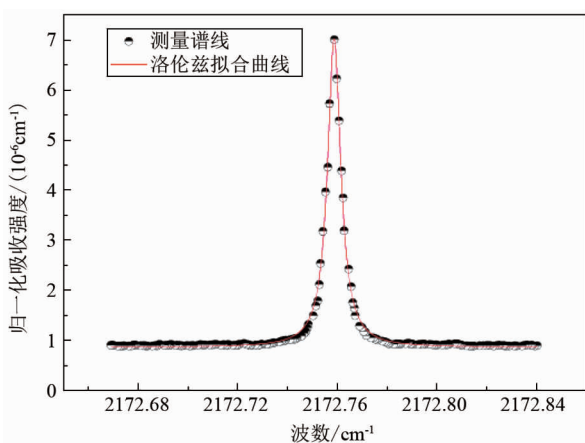


图6 压强 40 torr、温度 20°C , CO 2 172.758 cm^{-1} 吸收线的 OF-CEAS 图 (积分 53 s)
Fig. 6 OF-CEAS spectrum of CO absorption line at 2172.758 cm^{-1} , integrated for 53 s at pressure of 40 torr and temperature of 20°C

为证明气体压强对 CO 吸收的影响, 进行了不

同压强下标准浓度 100 ppb 的 CO 混合气体实验. 最优积分时间 53 s 下的吸收光谱如图 7 所示: 当压强小于 70 torr , 峰值吸收强度随着气体压强增大而增大; 而当压强大于 70 torr , 峰值吸收强度成缓慢下降趋势. 而谱线半高宽 (full width at half maximum, 简记为 FWHM) 随着压强增大而增大. 不同压强下的 CO 峰值吸收强度、FWHM、检测准确度及极限如表 1 所示.

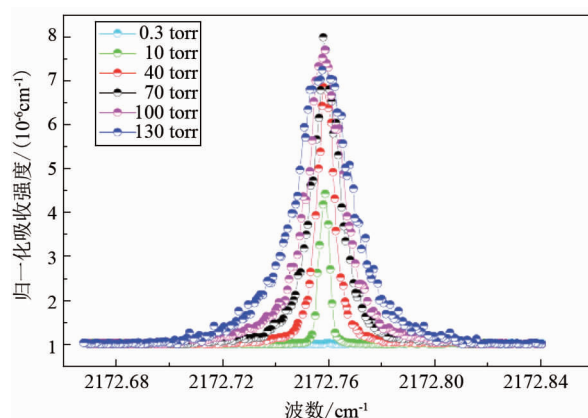


图7 20°C , 不同压强下 CO 2 172.758 cm^{-1} 吸收线的 OF-CEAS 图 (积分 53 s)
Fig. 7 OF-CEAS spectra of CO absorption line at 2172.758 cm^{-1} , integrated for 53 s at different pressures with temperature of 20°C

表 1 不同压强下的 CO 峰值吸收强度、FWHM、检测准确度及检测极限

Table 1 The peak value of absorption coefficient, FWHM, detection accuracy and detection limit of CO at different pressures

气体压强 P/torr	峰值吸收强度 10^{-6} cm^{-1}	FWHM cm^{-1}	检测准确度 %	检测极限 ppb
10	4.427 72	0.003 73	99.85 ± 0.04	1.52 ± 0.03
40	6.857 91	0.008 53	97.79 ± 0.07	0.49 ± 0.04
70	7.992 65	0.013 86	96.96 ± 0.09	0.37 ± 0.05
100	7.700 87	0.017 37	96.41 ± 0.11	0.28 ± 0.05
130	7.290 85	0.023 84	95.83 ± 0.15	0.15 ± 0.06

CO 浓度检测准确度随着气体压强的增加而细微地下降, 可能是因为谱线压强增宽使洛伦兹拟合精度降低. 系统检测极限随着气体压强增大而非线性增加, 其原因可由 10 torr 及 100 torr 下的检测极限来说明: 理论上, 当腔内气体压强由 10 torr 增加到 100 torr 时, 峰值吸收强度将会由于压强增宽而衰减约 0.6 倍, 但气体分子密度将会增加约 10 倍. 因此, 理论上检测极限将由 10 torr 下的 1.52 ppb 增加 6 倍, 提高到 100 torr 下的 0.26 ppb , 其与系统检

测极限实验值 0.28 ppb 基本相符. 在经后的实验中,在满足 CO 检测极限要求下,需尽可能地在低压下进行检测:不同吸收谱线及其基线不重叠,实现更高准确度的气体检测.

4 结论

通过腔衰荡光谱技术测得了吸收光谱检测系统的有效反射率达到 99.979%,等价于在物理长度为 47 cm 的光腔内实现了 4.48 km 光学有效吸收路径;验证了该系统的激光器阈值电流降低效应为 1.07 mA;通过自动调节 V 型腔长,光谱分辨率提高到 0.0011 cm^{-1} ;通过阿伦方差分析,确定了最高信噪比的积分时间为 53 s. 压强 40 torr,温度 20°C 时,系统对 CO(R(6)吸收线)检测准确度及检测极限分别达到 $(97.79 \pm 0.07)\%$ 和 (0.49 ± 0.04) ppb. 通过实验,证明了峰值吸收强度随着气体压强 ($P < 70 \text{ torr}$ 时)增大而增大;谱线半高宽随着压强增大而增大;CO 检测准确度因谱线压强增宽使洛伦兹拟合精度降低而随着气体压强的增加而细微地下降;系统检测极限随着气体压强增大而非线性增加是谱线增宽与分子密度增加竞争的结果.

References

- [1] Lindell K, Weaver M D. Carbon monoxide poisoning [J]. *N Engl J Med* 2009, **360**(12): 1217 - 1225.
- [2] Curt M W, Duane H S, and Karl T. Schroeder Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coal bed methane recovery-a review [J] *Energ. Fuel.*, 2005, **19**(3): 659 - 724.
- [3] Fu Wan, Weigen Chen, Caisheng Wang, et al. Using a sensitive optical system to analyze gases dissolved in samples extracted from transformer oil [J]. *IEEE Electr. Insul. Mag.*, 2014, **30**(5): 15 - 22.
- [4] QU Zhe-Chao, LI Bin-Cheng, HAN Yan-Ling. Cavity ring-down spectroscopy for trace ammonia detection [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (曲哲超,李斌成,韩艳玲.基于量子级联激光器光腔衰荡光谱技术的痕量氨气检测. *红外与毫米波学报*), 2012, **31**(5): 431 - 436.
- [5] PAN Ming-Zhong, QI Hong-Xing, LI Zheng-Wen, Airborne inspection of natural gas pipeline [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (潘明忠,齐洪兴,李正文,等.一种适于直升机平台的天然气管道泄漏监测技术. *红外与毫米波学报*), 2010, **29**(6): 410 - 414.
- [6] Birgitta B, Akira O, Patrick J, Yohei K, Thomas U, Ronald H, Guy G, Theodor W and Nathalie P. Cavity-enhanced dual-comb spectroscopy [J] *Nat. Photonics*, 2010, **4**(2012): 55 - 57.
- [7] Michael J T, David B, Matthew S K, and Jun Y. Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy: application to human breath analysis [J] *Opt. Express*, 2008, **16**(4): 2387 - 2397.
- [8] Robert P, Manish G, Thomas G, et al. Cavity-enhanced quantum-cascade laser-based instrument for carbon monoxide measurements [J]. *Appl. Optics*, 2005, **44**(31): 6712 - 6717.
- [9] Pei Shi-Xin, Cui Fen-Ping, Gao Xiao-Ming, et al. The detection of carbon monoxide by cavity enhanced absorption spectroscopy with a DFB diode laser [J] *Vib. Spectrosc.*, 2006, **40**(2006): 192 - 196.
- [10] Dahmani B, Hollberg L. Frequency stabilization of semiconductor lasers by resonant optical feedback [J]. *Opt. Lett.*, 1987, **12**(11): 876 - 878.
- [11] Osmundsen J H, Gade N. Influence of optical feedback on laser frequency spectrum and threshold conditions [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1983, **9**(3): 465 - 469.
- [12] Morville J, Kassi S, Chenevier M, Romanini D. Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking [J]. *Appl. Phys. B*, 2005, **80**(8): 1027 - 1038.
- [13] Allan D W. Statistics of atomic frequency standards [J]. *Proc. IEEE*, 1966, **54**(2): 221 - 230.
- [14] Gherman T, Romanini D. Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy [J] *Opt. Express*, 2002, **10**(19): 3763 - 3769.
- [15] Kachanov A, Romanini D. CW cavity ring down spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **264**(4): 316 - 322.
- [16] Wehr R, Kassi S, Romanini D and Gianfrani L. Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of the ratio $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ in CO_2 [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, **92**(3): 459 - 465.