

## 2 $\mu\text{m}$ 波段高灵敏度离轴积分腔装置 实际大气 $\text{CO}_2$ 测量\*

李志彬<sup>1)2)</sup> 马宏亮<sup>1)2)</sup> 曹振松<sup>1)†</sup> 孙明国<sup>1)</sup> 黄印博<sup>1)</sup> 朱文越<sup>1)</sup> 刘强<sup>1)</sup>

1)(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 大气成分与光学重点实验室, 合肥 230031)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2015年7月11日收到; 2015年12月15日收到修改稿)

利用分布反馈式二极管激光器为光源, 搭建了一套 2  $\mu\text{m}$  波段的离轴积分腔输出光谱装置. 利用高纯甲烷气体, 测量了腔镜反射率随腔内气体压力变化的规律. 当腔内压力为 3.59 kPa 时, 标定的镜面反射率为 0.99865, 在此条件下, 基长 55 cm 的离轴积分腔实现了 407.4 m 的吸收光程. 选取  $\text{CO}_2$  在  $4993.7431\text{ cm}^{-1}$  处的吸收谱线对实际大气中的  $\text{CO}_2$  浓度进行了测量, 探测限为 0.53 ppmv ( $1\sigma$ ), 利用小波去噪对光谱信号进行了去噪处理, 信噪比提高了 80%, 探测限提高到 0.29 ppmv ( $1\sigma$ ). 利用搭建的装置在实验室内测量了从上午 9:00 到中午 12:00 实际大气中  $\text{CO}_2$  的浓度, 并与  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  分析仪进行了同时观测与对比分析, 初步验证了测量装置的可靠性.

关键词: 离轴积分腔,  $\text{CO}_2$ , 小波去噪

PACS: 33.20.Ea, 07.60.Vg, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.65.053301

### 1 引言

受益于激光光源的发展, 多种高灵敏度光谱技术已经很成熟地应用于痕量气体测量, 包括光声光谱法、腔衰荡光谱法、离轴积分腔光谱法等. 其中, 离轴积分腔装置由于其高灵敏度与鲁棒性使之在痕量气体探测方面越来越受到人们的青睐. 2001年, Paul等<sup>[1]</sup>首次提出了离轴积分腔入射的方式, 随后离轴积分腔技术获得了广泛的应用. Arévalo-Martínez等<sup>[2]</sup>和 Gülzow等<sup>[3]</sup>采用该技术测量了海面上  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_4$  等气体的变化情况, 开展了海洋表面温室气体的变化与海洋气候的相关性研究; Arslanov等<sup>[4]</sup>和 Berman等<sup>[5]</sup>利用离轴积分腔在 3—4  $\mu\text{m}$  波段测量呼吸气体中  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和 H, O 的同位素, 用来预警身体的各种疾病; Lee等<sup>[6]</sup>利用离轴积分腔在 1.39  $\mu\text{m}$  附近探测核电站 HDO 的泄漏, 更好地保证了核电站的正常运行. 目

前国内多个实验小组也进行了积分腔与腔增强输出光谱技术的研究, 利用其长光程的性质, 进行了多种痕量气体的测量, 例如  $\text{NO}_2$ <sup>[7,8]</sup>,  $\text{HONO}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{CO}_2$ <sup>[9,10]</sup>,  $\text{NH}_3$ <sup>[11]</sup> 等. 其中  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{NH}_3$  的探测限分别达到了 0.22 ppbv ( $1\sigma$ ), 0.45 ppbv ( $1\sigma$ ) 和 0.274 ppmv ( $1\sigma$ ). 除了气体测量, 积分腔光谱技术还可以用来测量气溶胶<sup>[12]</sup> 的消光系数, 而军械工程学院纳米技术与微系统实验室的 Dong等<sup>[13]</sup> 将此项技术进行了进一步的拓展, 进行单光子测量. 近期, 浙江师范大学<sup>[14]</sup>、山东大学<sup>[15]</sup>、国防科技大学<sup>[16]</sup> 等单位也在进行积分腔与腔增强技术的研究. 上述这些研究工作大多集中在可见和近红外波段, 针对红外波段相对较少, 特别是在 2  $\mu\text{m}$  波段. 2  $\mu\text{m}$  波段是一个大气窗口, 常规大气分子只有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  存在显著吸收, 是进行这些温室气体测量的理想波段. 实验室利用 2  $\mu\text{m}$  波段分布反馈式 (DFB) 二极管激光器作为光源, 搭建了一套离轴

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 41205021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zscao@aiofm.ac.cn

积分腔输出光谱 (off-axis integrated cavity output spectroscopy, OA-ICOS) 装置, 测量了实际大气中的 CO<sub>2</sub> 浓度, 并对测量结果进行了分析.

## 2 实验原理

不同于传统的激光入射与光轴同轴的情形, 离轴入射的方法是使激光偏离光轴入射, 增强了整套装置的稳定性, 使之更有利于装置集成. 同时, 又减小了标准具 (F-P) 的干涉效应和激光器光强波动引入的噪声. 这些优点使得离轴积分腔装置更多地运用在痕量气体的探测上.

一束激光通过谐振腔, 对于长度为  $d$ , 腔镜反射率为  $R$  的装置, 腔体内气体的吸收系数  $\alpha$  可以表示为<sup>[17]</sup>:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{d} \left| \ln \left\{ \frac{1}{2R^2} \left[ \sqrt{4R^2 + \frac{I_0^2}{I^2}(1-R^2)^2} - \frac{I_0}{I}(1-R^2) \right] \right\} \right|, \quad (1)$$

上式中,  $I_0$  为初始光强,  $I$  为探测光强, 当  $R \rightarrow 1$  时,  $\exp(\alpha d) \rightarrow 0$ , 此时 (1) 式可以简化为

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R). \quad (2)$$

将 (2) 式两边积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{d} \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R) d\nu = A(1 - R), \quad (3)$$

吸收系数  $\alpha(\nu)$  与腔体内吸收气体的浓度关系为

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)c = S\phi(\nu)c, \quad (4)$$

其中,  $\sigma(\nu)$  为吸收截面,  $c$  为气体分子数密度,  $S$  为吸收谱线的线强,  $\phi(\nu)$  为线型函数, 处理所得的吸收谱线需要进行线型拟合, 拟合时使用的是 Vogit 线型. 对 (4) 式两边积分, 由于线型函数  $\phi(\nu)$  的积分为单位 1, 故可得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\nu)cd\nu = Sc. \quad (5)$$

由 (3) 和 (5) 式可得

$$Sc = A(1 - R). \quad (6)$$

实验时, 可通过拟合已知气体浓度  $c$  的吸收谱线得到积分面积  $A$ , 进而得到反射率  $R$ . 在同样压力的情况下对其他气体进行测量, 利用已知的分子

吸收谱线参数和已经获取的镜面反射率, 即可得到待测气体的分子数密度, 进而获得所测吸收气体的浓度.

## 3 实验装置

实验装置如图 1 所示. 光源为连续可调谐 DFB 二极管激光器, 中心波长为 2.004  $\mu\text{m}$ , 典型输出功率为 7.8 mW (nanoplus). 使用 ILX Light-wave LDC-3724C 控制激光器的电流和温度, 实现激光频率在 4986.9274—4998.7943  $\text{cm}^{-1}$  内可调谐. 光路准直通过一束 He-Ne 光进行, 通过调节两个反射镜使 He-Ne 光经过两个光阑的中心, 实现红外光与 He-Ne 光的光路重合. 激光器后置一个光隔离器, 使出射光只能单向通过, 防止反射回来的光反馈到激光器上引入噪声或者损坏激光器. 出射激光通过两个反射镜轴向入射到 55 cm 长的光学谐振腔中, 腔镜直径为 25.4 mm, 曲率半径为 6 m.

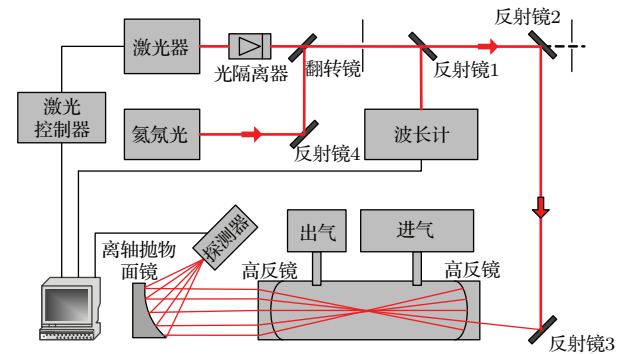


图 1 离轴积分腔实验装置简图

Fig. 1. The experimental diagram of the OA-ICOS apparatus.

精细调节红外光的入射方向和腔镜位置, 可以看到谐振腔的透过信号变得具有规律性, 模式结构逐渐显现, 入射激光从原来分散激发多模开始有规律地激发少数几个腔模, 激发的能量逐渐集中到少数几个被激发的腔模上, 调节距离前腔镜最近的反射镜使红外光偏离轴向打入. 随着红外光偏离轴向, 不断有模式被激发, 原来几个较强的模式逐渐变弱, 将能量分散到其他的模式上, 整个基线向上抬升, 精细调节反射镜 3 与高反镜完成离轴. 谐振腔出射信号经离轴抛物面镜汇聚到光电探测器上, 通过采集卡 (national instruments, NI-6356) 进行数据采集.

## 4 数据处理与结果分析

### 4.1 测量谱线的选择

测量痕量气体时, 需要选取强度适宜的谱线, 且最好能够避免其他分子的吸收影响. 为了分析  $2\ \mu\text{m}$  波段的大气吸收情况, 我们模拟了常规大气条件下该波段的大气吸收光谱, 结果如图 2 所示. 模拟时选取的大气温度和压力分别为 296 K 和 3.59 kPa, 吸收光程为 407.4 m (大气分子浓度分别设定为:  $\text{CH}_4$  为 2 ppmv,  $\text{CO}_2$  为 400 ppmv,  $\text{H}_2\text{O}$  为 1.8%,  $\text{N}_2\text{O}$  为 320 ppbv,  $\text{NH}_3$  为 20 ppbv).

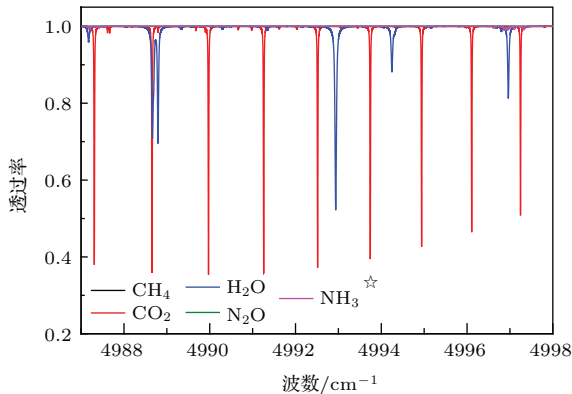


图 2 (网刊彩色)  $2\ \mu\text{m}$  波段实际大气光谱的 Hitran 模拟  
Fig. 2. (color online) Hitran simulation of the real atmosphere spectrum at  $2\ \mu\text{m}$ .

从图 2 的模拟结果可以看出, 该波段主要以  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  吸收为主, 其他分子的吸收比较弱 (最大吸收不超过 1%, 为  $\text{NH}_3$ ). 为避免其他分子吸收对  $\text{CO}_2$  浓度测量的干扰, 并考虑到激光器工作性能稳定性, 测量时选择  $\text{CO}_2$  在  $4993.7431\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收谱线进行浓度测量.

### 4.2 光源最佳扫描频率的确定

离轴积分腔装置获取的探测信号随扫描频率的变化存在差异, 而且会让整个实验过程产生很大的偏差. 随扫描频率由低到高, 探测信号的信噪比会不断提高, 伴随着信噪比的提高, 获取的吸收信号会失真, 对获得的原始信号需进行线型拟合得到积分面积并反推所测气体浓度, 而信号的失真会使得拟合面积不准, 直接导致测得的浓度偏离真实值, 因此需要确定离轴积分腔装置的最佳扫描频率, 并在保证信号不失真的情况下尽量提高测量装置的信噪比.

为确定 OA-ICOS 装置的最佳扫描频率, 选取了  $\text{CH}_4$  分子在该波段的一条孤立吸收谱线 ( $4994.1134\ \text{cm}^{-1}$ , 强度为  $2.581 \times 10^{-25}\ \text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ ) 进行测量. 实验时, 谐振腔内充入 1.541 kPa 纯度为 99.999% 的  $\text{CH}_4$  气体, 使用函数信号发生器输出三角波信号加载到激光控制器上用来扫描激光器, 获取不同扫描频率下的吸收谱线. 扫描频率范围在 40—100 Hz, 每间隔 10 Hz 进行一组扫描, 共 7 组. 图 3 为不同扫描频率下吸收系数拟合后残差的一倍标准偏差. 随扫描频率的增加, 其一倍标准偏差随之减小, 但得到的谱线轮廓也逐渐产生了失真.

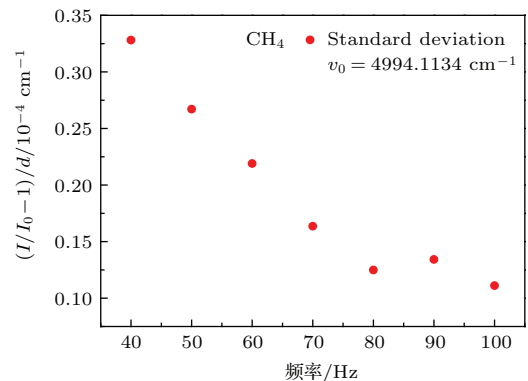


图 3 一倍标准偏差随扫描频率的变化  
Fig. 3. Relationship of one standard deviation ( $1\sigma$ ) versus scanning frequency.

图 4 为使用 Vogit 线型拟合的情况, 50 Hz 时拟合效果较好, 最大偏差为  $1.29 \times 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ , 60 Hz 时拟合的偏差相对较大, 最大偏差为  $2.16 \times 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ , 即最大偏差增加了 67.4%. 随着扫描频率的继续增加, 谱线失真越来越严重, 因此本文选取 50 Hz 作为最佳扫描频率.

### 4.3 腔镜反射率校准

离轴积分腔装置是基于测量透过腔的光强信号来获得分子的吸收信息, 在弱吸收情况下, 吸收系数可由 (2) 式得到, 吸收系数与  $(I_0/I-1)/d$  和透镜反射率  $R$  有关. 实验中通过测量纯气体的吸收光谱得到透镜的反射率, 知道分子的浓度和吸收截面, 通过测量  $(I_0/I-1)/d$  的积分值由 (6) 式推得透镜反射率  $R$ . 实验中仍然选择位于  $4994.1134\ \text{cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_4$  分子来标定腔镜反射率.

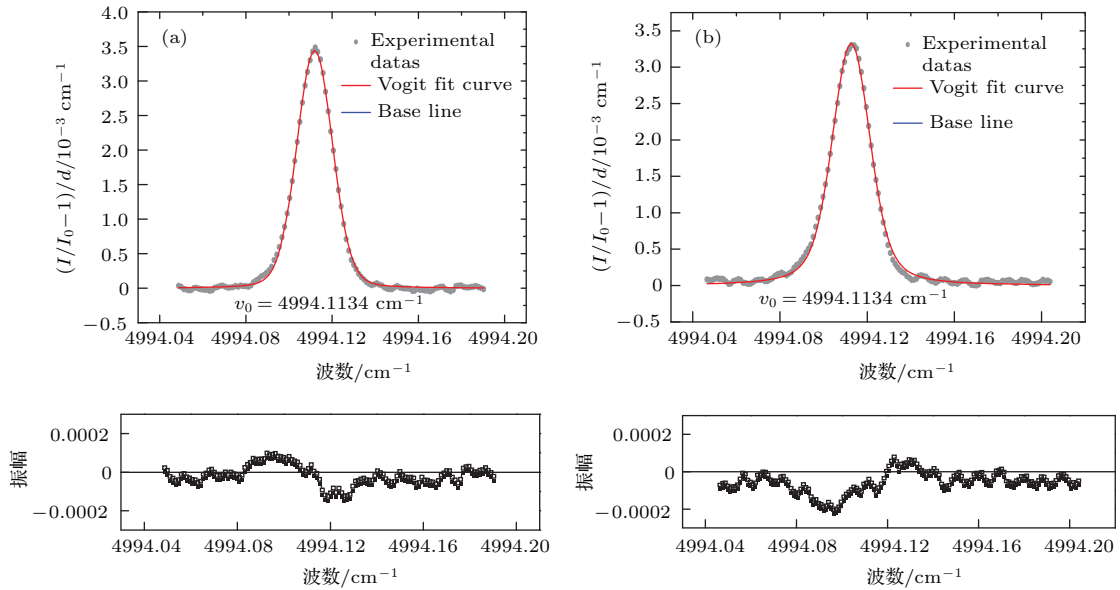


图4 (网刊彩色) 50 Hz (a) 和 60 Hz (b) 扫描频率下的吸收光谱及其标准偏差

Fig. 4. (color online) Absorption spectrum at the scan frequencies of 50 Hz (a) and 60 Hz (b), the standard deviation is given.

为避免吸收过大带来的数据处理不确定性,同时满足压力计处于最佳读数区间的要求,选取 0.5—6 kPa 共 9 组不同压力下纯 CH<sub>4</sub> 气体进行实验. 图 5 为不同压力下 CH<sub>4</sub> 的吸收谱线. 随腔内压力的增加,吸收谱线随之变强. I<sub>0</sub> 可通过基线拟合得到,再用 Vogit 线型拟合 (I<sub>0</sub>/I - 1)/d 的积分面积,由 (6) 式获得腔镜的有效反射率.

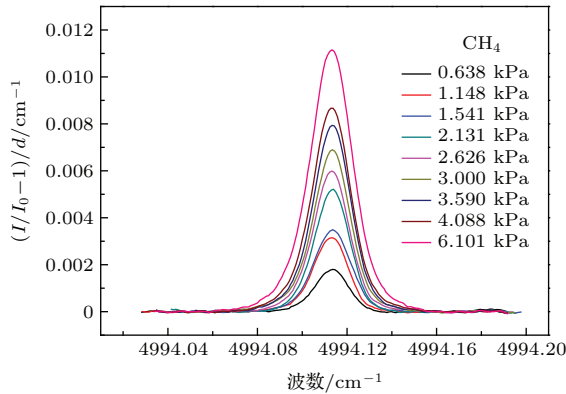


图5 (网刊彩色) 不同压力下 CH<sub>4</sub> 吸收谱线的变化

Fig. 5. (color online) Experimental results of CH<sub>4</sub> absorption lines at different pressures.

图 6 为 (I<sub>0</sub>/I - 1)/d 的积分面积与 CH<sub>4</sub> 压力的关系,积分面积与压力呈线性关系,且拟合系数为 0.99611. 装置测得的压力与吸收信号具有较好的对应关系,初步显示了实验室搭建的离轴积分腔装置测量气体浓度的可靠性.

值得注意的是压力对腔镜有效反射率的影响,

实验时测量了 9 组不同压力下 CH<sub>4</sub> 的吸收谱线,获得了不同压力下的反射率,反射率总体随着压强的增加而减小. 在文献 [18] 中指出,实验上得到的有效光程比理论上的有效光程小,这是由反射镜表面反射率的不均匀性、高阶模与低阶模损耗差异等原因造成的. 同时,有效光程还与光源的功率和探测器的最小可探测功率有关. 因此,在实验中要得到精确的反射率的值,必须使腔镜反射率校准与实际应用在相同条件下进行. 表 1 列出了不同压力下测得的镜面反射率. 可以看出,不同压力下得到的反射率不同,反射率随压力的增加有波动减小的趋势. 本次实验腔体的压力控制在 3.590 kPa 左右,腔镜的反射率选取为 0.99865.

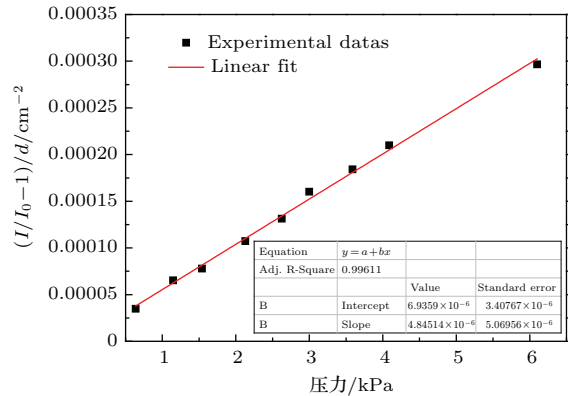


图6 腔体里面 CH<sub>4</sub> 压力与积分面积之间的关系

Fig. 6. Relation between integrated area and pressures of CH<sub>4</sub> in cavity.

表1 不同压力下镜面反射率的变化  
Table 1. Reflectivity of different pressures.

Pressure/kPa	0.638	1.148	1.541	2.131	2.626
R	0.99874	0.99879	0.99863	0.99864	0.99863
Pressure/kPa	3.000	3.590	4.088	6.101	
R	0.99871	0.99865	0.99867	0.99859	

#### 4.4 利用小波去噪进行信号优化

实验时, 选取  $4993.7431 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收谱线对实际大气中的  $\text{CO}_2$  进行测量, 该波长处吸收谱线的强度为  $1.125 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$ . 充入腔体的实际大气压力为  $3.590 \text{ kPa}$ . 激光器的扫描频率为  $50 \text{ Hz}$ , 扫描电压为  $0.5 \text{ V}$ , 室温为  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , 激光器工作温度恒定在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{CO}_2$  的谱线与用于标定镜面反射率的  $\text{CH}_4$  谱线相近, 选取  $3.590 \text{ kPa}$  处  $\text{CH}_4$  标定的反射率作为标准来进行  $\text{CO}_2$  的浓度推算. 光程达到了  $407.4 \text{ m}$ . 通过 Vogit 线型拟合获得积分面积, 进而推算出  $\text{CO}_2$  的浓度为  $442 \text{ ppmv}$ .

为提高装置的探测灵敏度, 实验中利用小波去噪对吸收信号进行了去噪处理. 小波去噪时, 选用的是具有较少非对称性的、处理效果较好的  $\text{coif2}$  小波基函数<sup>[19]</sup>, 利用该小波基函数对得到的光谱信号进行小波分解, 在保证信号不失真情况下选取小波等级为 3. 图 7 给出了去噪前后的吸收光谱信号对比, 去噪前吸收光谱信号的信噪比是 828, 积分腔吸收光谱  $\text{CO}_2$  的探测限为  $0.53 \text{ ppmv}$  ( $1\sigma$ ); 去噪后的光谱信号信噪比为 1501,  $\text{CO}_2$  探测限为  $0.29 \text{ ppmv}$  ( $1\sigma$ ). 从图 7 中的放大部分, 可以发现信号有明显优化, 信噪比提高了 80% 多.

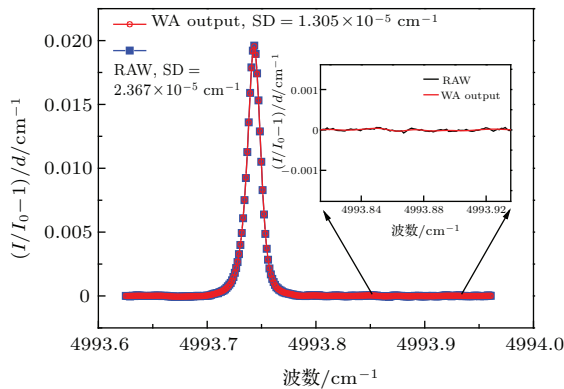


图7 (网刊彩色) 去噪前后的  $\text{CO}_2$  吸收信号对比  
Fig. 7. (color online) Comparison of  $\text{CO}_2$  absorption signal before and after denoising.

#### 4.5 实测 $\text{CO}_2$ 浓度变化

利用搭建的离轴积分腔装置测量了实际大气中上午 9:00 至中午 12:00 内  $\text{CO}_2$  浓度的变化, 同时将  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  分析仪 (Li-7500,  $10 \text{ Hz}$  工作时,  $\text{CO}_2$  测量误差为  $0.11 \text{ ppmv}$ ) 放置在积分腔装置进气口附近进行对比测量. 图 8 展示了两种装置同时刻的测量结果, 从该结果可以看出, 二者保持了较为一致的变化趋势, 相关性达 0.933. 经统计分析, 两者偏差的标准差为  $1.01\%$ , 最大绝对偏差为  $9.3 \text{ ppmv}$ . 造成这种偏差的主要原因如下: 首先是二者的采样方式不同, 积分腔测量的是密闭腔体内低压实际大气, 而 Li-7500 测量的是开放光路上的实际大气; 其次两套测量装置均存在一定的测量误差. 综合以上分析, 该离轴积分腔测量装置能较好地反映出  $\text{CO}_2$  的浓度变化, 具有较好的测量准确性.

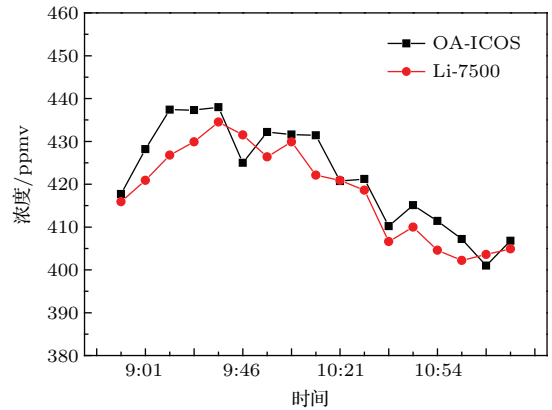


图8 两套装置测量得到的  $\text{CO}_2$  浓度对比及其随时间的变化  
Fig. 8. Comparison of  $\text{CO}_2$  concentrations obtained by two apparatus and their variations.

### 5 结 论

利用  $2 \text{ }\mu\text{m}$  波段的 DFB 激光器作为光源, 搭建了一套基于离轴积分腔输出光谱技术装置. 确定了本套装置在保证信号不失真的情况下获得最高信噪比时的最佳扫描频率, 标定了不同浓度下的腔镜反射率, 为后续实验结果的准确性提供保障. 在  $407.4 \text{ m}$  有效光程条件下测量  $\text{CO}_2$  达到了  $0.29 \text{ ppmv}$  ( $1\sigma$ ) 的探测限. 同时测量了实际大气中  $\text{CO}_2$  浓度的变化, 并与 Li-7500 测量结果进行了对比. 在不存在外界干扰的情况下, 两种仪器测量结果的一致性较好, 离轴积分腔装置可以真实可靠地反应出实际大气中  $\text{CO}_2$  浓度的变化. 下一步拟在

采样过程中采用流动压力控制装置, 提高测量结果的实时性, 实现实际大气的在线测量.

### 参考文献

- [1] Paul J B, Lapson L, Anderson J G 2001 *Appl. Opt.* **40** 4904
- [2] Arévalo-Martínez D L, Beyer M, Krumbholz M, Piller I, Kock A, Steinhoff T, Körtzinger A, Bange H W 2013 *Ocean Sci.* **9** 1071
- [3] Gülzow W, Rehder G, Schneider B, Deimling J S V, Sadkowiak B 2011 *Limnol. Oceanogr. Meth.* **9** 176
- [4] Arslanov D D, Cristescu S M, Harren F J M 2010 *Opt. Lett.* **35** 3300
- [5] Berman E S F, Fortson S L, Snaith S P, Gupta M, Baer D S, Chery I, Blanc S, Melanson E L, Thomson P J, Speakman J R 2012 *Anal. Chem.* **84** 9768
- [6] Lee L, Park H, Kim T S, Ko K H, Jeong D Y 2012 *Nucl. Instrum. Meth. A* **678** 8
- [7] Duan J, Qin M, Fang W, Ling L Y, Hu R Z, Lu X, Shen L L, Wang D, Xie P H, Liu J G, Liu W Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 180701 (in Chinese) [段俊, 秦敏, 方武, 凌六一, 胡仁志, 卢雪, 沈兰兰, 王丹, 谢品华, 刘建国, 刘文清 2015 物理学报 **64** 180701]
- [8] Ling L Y, Xie P H, Lin P P, Huang Y R, Qin M, Duan J, Hu R Z, Wu F C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 130705 (in Chinese) [凌六一, 谢品华, 林攀攀, 黄友锐, 秦敏, 段俊, 胡仁志, 吴丰成 2015 物理学报 **64** 130705]
- [9] Pei S X, Gao X M, Cui F P, Huang W, Shao J, Fan H, Zhang W J 2005 *Spectrosc. Spect. Anal.* **25** 1908 (in Chinese) [裴世鑫, 高晓明, 崔芬萍, 黄伟, 邵杰, 樊宏, 张为俊 2005 光谱学与光谱分析 **25** 1908]
- [10] Zhao W X, Gao X M, Zhang W J, Huang T 2006 *Acta Optica Sin.* **26** 1260 (in Chinese) [赵卫雄, 高晓明, 张为俊, 黄腾 2006 光学学报 **26** 1260]
- [11] Jia H, Guo X Y, Cai T D, Zhao W X, Wang L, Tan T, Zhang W J, Gao X M 2009 *Spectrosc. Spect. Anal.* **29** 3173 (in Chinese) [贾慧, 郭晓勇, 蔡廷栋, 赵卫雄, 汪磊, 谈图, 张为俊, 高晓明 2009 光谱学与光谱分析 **29** 3173]
- [12] Dong M L, Zhao W X, Cheng Y, Hu C J, Gu X J, Zhang W J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 060702 (in Chinese) [董美丽, 赵卫雄, 程越, 胡长进, 顾学军, 张为俊 2012 物理学报 **61** 060702]
- [13] Dong Y, Wang G L, Wang H P, Ni H Q, Chen J H, Gao F Q, Qiao Z T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 104209
- [14] Wu Z W, Dong Y T, Zhou W D 2014 *Spectrosc. Spect. Anal.* **34** 2081 (in Chinese) [吴志伟, 董燕婷, 周卫东 2014 光谱学与光谱分析 **34** 2081]
- [15] Chen X, Sui Q M, Miao F, Jia L, Cao Y Q 2012 *Opt. Precision Eng.* **20** 9 (in Chinese) [陈霄, 隋青美, 苗飞, 贾磊, 曹玉强 2012 光学精密工程 **20** 9]
- [16] Tan Z Q, Long X W 2010 *Opt. Commun.* **283** 1406
- [17] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 284
- [18] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Curl R F, Tittel F K, Yarekha D A, Hvozdar L, Giovannini M, Faist J 2006 *Appl. Phys. B* **82** 149
- [19] Wang L, Song G X 1999 *J. Xidian Univ.* **26** 358 (in Chinese) [王玲, 宋国乡 1999 西安电子科技大学学报 **26** 358]

# High-sensitive off-axis integrated cavity output spectroscopy and its measurement of ambient CO<sub>2</sub> at 2 μm\*

Li Zhi-Bin<sup>1)2)</sup> Ma Hong-Liang<sup>1)2)</sup> Cao Zhen-Song<sup>1)†</sup> Sun Ming-Guo<sup>1)</sup> Huang Yin-Bo<sup>1)</sup>  
Zhu Wen-Yue<sup>1)</sup> Liu Qiang<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 220031, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

( Received 11 July 2015; revised manuscript received 15 December 2015 )

## Abstract

An off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) is established by using a fiber-coupled distributed feedback diode laser operating near 2 μm. Its performances are evaluated and optimized through experimental investigation via detecting the pure CH<sub>4</sub> absorptions at different pressures. The reflectivity of the cavity mirror is measured to be 0.99865, which results in the effective total optical pathlength of up to 407.4 m based on a 55 cm cavity. It is shown that the OA-ICOS configuration can be used to obtain very long optical pathlength, leading to pretty high sensitive monitoring of atmospheric trace gases. Based on the developed OA-ICOS, the atmospheric CO<sub>2</sub> measurements are made and its performance is improved by using the wavelet denoising approach. The CO<sub>2</sub> absorption line at 4993.7431 cm<sup>-1</sup> is used for measuring the concentration. The measured results are compared with the results obtained by a commercial H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> analyzer. Agreement and disagreement are briefly discussed, and the results show that the OA-ICOS is reliable for detecting the atmospheric trace gases. The limitation of the developed OA-ICOS and the further steps towards the improvement in precision and accuracy are also presented.

**Keywords:** off-axis integrated cavity, CO<sub>2</sub>, wavelet denoising

**PACS:** 33.20.Ea, 07.60.Vg, 42.60.Da

**DOI:** 10.7498/aps.65.053301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41205021)

† Corresponding author. E-mail: [zscao@aiofm.ac.cn](mailto:zscao@aiofm.ac.cn)