

基于 1392 nm 高灵敏度积分腔的痕量水汽测量

徐冬^{1,2}, 吴涛^{1,2}, 何兴道^{1,2}, 房辉^{1,2}

¹南昌航空大学江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063;

²南昌航空大学无损检测与光电传感技术及应用国家地方联合工程实验室, 江西 南昌 330063

摘要 介绍了基于分布式反馈(DFB)激光器作为光源的离轴积分腔吸收光谱装置,并将其应用于高纯氮气(N₂)以及标准甲烷(CH₄)中水汽含量的测量。将中心波长为 1392 nm 的出射光,通过准直器耦合到长度为 60 cm,由两片高反射率镜片组成的谐振腔内,透过腔的信号经过聚焦后由光电探测器接收。利用 CH₄ 标准气体在不同压强下对腔镜的反射率进行校准。当腔内的压强为 1.599 kPa 时,镜片的反射率可达到 0.99843 ± 0.00003 。选取 H₂O 在 7189.344 cm^{-1} 和 7185.597 cm^{-1} 处的谱线分别对 N₂ 和 CH₄ 中的水汽进行测量。在 200 s 采集时间内,最佳噪声等效吸收系数分别为 $1.65 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 和 $3.75 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$,对应的体积分数探测极限分别为 2.28×10^{-6} 和 4×10^{-6} 。采用本波段最强的吸收谱线(7181.155 cm^{-1}),探测极限可以分别提高 24 倍和 19 倍左右,达到 95×10^{-9} 和 210×10^{-9} 。若采用反射率更高的镜片,结合最强的吸收谱线,则该系统水汽体积分数的探测极限可以达到 10^{-12} 量级。

关键词 光谱学; 痕量检测; 吸收光谱; 离轴积分吸收; 水分含量

中图分类号 O433 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.063001

Measurement of Trace Moisture Based on Integrated Cavity at 1392 nm with High Sensitivity

Xu Dong^{1,2}, Wu Tao^{1,2}, He Xingdao^{1,2}, Fang Hui^{1,2}

¹Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronic Testing Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China;

²National Engineering Laboratory for Non Destructive Testing and Optoelectronic Sensing Technology and Application, Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China

Abstract We report an off-axis integrated cavity absorption spectroscopy instrument based on distributed feedback (DFB) laser and applied it for measuring trace moisture in high purity nitrogen gas and standard methane. The light emitting from the laser centered at 1392 nm is directly focused into the cavity formed with two high reflectivity mirrors, separated by a distance of 60 cm. The output signal of the cavity is focused into the photoelectric detector. The mirror reflectivity is calibrated by that of standard methane detected at different pressures. The reflectivity of the cavity mirror is measured to be 0.99843 ± 0.00003 at 1.599 kPa. The H₂O absorption lines at 7189.344 cm^{-1} and 7185.597 cm^{-1} are respectively used for measuring trace moisture in high purity nitrogen gas and standard methane. The optimum noise-equivalent absorption coefficients of $1.65 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ and $3.75 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ in 200 s are achieved, respectively, which corresponded to the volume fraction detection limits of 2.28×10^{-6} and 4×10^{-6} . The volume fraction detection limit can be increased by about 24 times and 19 times, respectively, reaching about 95×10^{-9} and 210×10^{-9} via the strongest absorption line at 7181.155 cm^{-1} . The volume fraction detection limit of

收稿日期: 2017-01-07; 收到修改稿日期: 2017-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(41265011)、江西省研究生创新专项资金(YC2015-S330)、人社部留学人员科技活动项目择优资助项目

作者简介: 徐冬(1991—),男,硕士研究生,主要从事激光吸收光谱实验方面的研究。E-mail: jeredxu@yahoo.com

导师简介: 吴涛(1979—),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事非相干宽带腔增强技术、同位素测量技术、大气布里渊散射激光雷达等方面的研究。E-mail: wutccnu@nchu.edu.cn(通信联系人)

the system can be up to the level of 10^{-12} if the mirrors with a higher reflectivity and the strongest absorption line are used.

Key words spectroscopy; trace detection; absorption spectroscopy; off-axis integrated cavity; moisture

OCIS codes 300.6340; 300.6260; 300.6390; 300.1030

1 引言

高新技术密集产业,特别是半导体行业,需要对水汽含量进行准确测量和控制^[1]。例如,半导体生产过程需要大量的 N_2 、Ar 或 He 作为保护气来防止污染,这些气体不仅要求必须为高纯气,而且要求其中水汽的含量体积分数应控制在 100×10^{-9} 以下^[2]。因此,对高纯气体中痕量水分的准确测量十分必要,但现有检测仪器的测量精度很难达到 10^{-9} 量级。露点湿度计是通过测量水蒸气的冷凝温度来测得浓度。但浓度(体积分数)在 100×10^{-9} 以下时,测量准确度会大大降低^[3]。虽然一些传感器在性能上比商用的露点湿度计优越,但其体积分数检测极限仍为 10^{-6} 量级^[4]。由于水汽无处不在,再加上金属对其有很强的吸附性,同时还缺少含有水汽的标准气体,因此,实现高纯气体中体积分数在 10^{-9} 量级水汽的准确测量十分困难。

痕量水汽的光谱测量有许多方法,采用较多的方法为腔衰荡吸收光谱^[5-8]和可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)^[9-12]。Chen 等^[5]利用 $1.56 \mu\text{m}$ 和 $1.36 \mu\text{m}$ 波段的激光器进行了不同水汽含量的测量,并与商用的露点仪进行对比,体积分数测量极限可以达到 10^{-12} 量级。Abe 等^[6]测量了高纯 N_2 中的水汽含量,体积分数测量极限也可以达到 10^{-12} 量级。Crosson^[7]使用中心波长为 $1.60 \mu\text{m}$ 和 $1.65 \mu\text{m}$ 的激光器做成的多种气体分析仪(Picarro)同时测量大气中 CO_2 、 CH_4 和 H_2O 的含量。在 5 s 时间内,体积分数测量极限(1σ)分别小于 200×10^{-9} 、 1×10^{-9} 和 100×10^{-6} 。Peltola 等^[8]使用 Picarro 和 Los Gatos Research 的 3 种气体分析仪对大气中水汽的含量进行了测量,校准了大气中 CH_4 的涡度通量, CH_4 浓度测量误差在 3% 以内。国内研究小组利用 TDLAS 技术,分别结合多通池^[9]和长光程的开放光路^[10-11]对吸收池中的 CO 浓度,以及大气中 CO 和 CH_4 浓度进行了测量,体积分数测量极限达到 10^{-6} 量级。刘立富等^[12]利用 TDLAS 响应速度快和准确度高的优点,将其应用于垃圾焚烧中 HCl 的在线监测中。

腔增强吸收光谱技术也是腔衰荡技术的一种,离轴入射使激光偏离光轴,能激发更多的高阶横模,有效抑制腔模噪声和激光器的光强波动噪声,减小法布里-珀罗(F-P)干涉效应。与腔衰荡吸收光谱相比,腔增强吸收光谱具有实验装置简单、调节光路容易、以及对系统的稳定性要求低等优点,再加上其灵敏度高,所以也被应用于痕量气体的检测。Berman 等^[13]利用无人机搭载基于离轴积分腔技术的温室气体分析仪(Los Gatos Research),测量了不同地区的 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 浓度,并进行对比分析,体积分数测量极限(1σ)分别为 0.2×10^{-9} 、 0.08×10^{-6} 、 5×10^{-6} 。Tian 等^[14]利用该技术测量了 H_2O 的同位素 $\delta^{17}O$,能更好地了解水文学和气象过程。Baer 等^[15]利用离轴腔测量 CO 、 CH_4 、 NH_3 和 C_2H_2 的浓度,体积分数测量极限(1σ)分别达到 36×10^{-9} 、 1×10^{-9} 、 2×10^{-9} 、 0.3×10^{-9} 。van Helden 等^[16]利用腔增强技术测量了 CH_4 的浓度,在 625 s 时间内,体积分数检测极限(1σ)为 6×10^{-9} 。该技术的进一步发展是结合频率调制和腔增强的抗噪声光外差腔增强光谱技术^[17-18],噪声等效灵敏度可以提高到 $10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1}$ 。上述研究中,测量高纯气体中痕量气体的方法大都采用腔衰荡吸收光谱技术,较少采用腔增强吸收光谱技术。

腔增强吸收光谱技术主要依靠激光光束入射到高反射率镜片的光学谐振腔,使气体的有效吸收程长达到千米级。激光光束在光学谐振腔中发生共振,从而增强腔内气体分子的吸收。离轴积分腔输出光谱与共振型的腔增强吸收光谱相比,激光入射不与光轴同轴,破坏了腔的共振,有效地减弱 F-P 腔的干涉效应以及降低透过谐振腔残余的模结构带来的腔模噪声^[19]。影响系统灵敏度的一个重要的因素是谐振腔的精细度 $F[F \propto \pi/(1-R)]$,更准确地说, $2F/\pi$ 是由集中在谐振腔的单体光激发的,在一个功率谱密度恒定,光谱相对较宽光源的限制下,该值会小 2 倍以上^[20]。在非共振的情况下,该值会变成 F/π 。

影响系统灵敏度的决定性因素为有效吸收程长,可以表示为 $d/(1-R)$,式中 d 为谐振腔的长度, R 为腔镜的反射率。镀膜能使腔镜的反射率达到 99.99%,若腔长为 1 m,则相应的有效吸收程长为 10 km。当反射率 $R > 99.999\%$,腔长为 1 m 时,有效吸收程长为 100 km。尽管中红外波段水汽分子的线强比近红外波段的强很多^[21],但是高反射率的腔镜可以实现很高的灵敏度。这样既弥补了近红外波段吸收较弱的缺点,

又可以降低实验仪器的成本,提高设备的可靠性和适应性。在样品容积相对较小的设备上,有效吸收路径能达到几千米,甚至十几千米^[22]。这样的装置既轻便,又可靠,还易于携带。如果这些高灵敏度的设备在外场测试中拥有稳定的性能以及可靠的操作,则将来可应用于更多新物质分析以及基础科学研究,甚至可以应用于工业生产探测^[23]以及大气环境监测^[24-26]。

综上所述,本文选择近红外离轴积分腔吸收光谱技术对高纯气体中水汽含量的测量进行了研究。详细介绍了一套基于离轴积分腔技术的装置,对实验室中高纯 N_2 和标准 CH_4 中的水汽含量进行了测量,并通过 CH_4 在 7185.875 cm^{-1} 的吸收光谱来校准不同压强下腔镜的反射率。选择 7189.344 cm^{-1} 和 7185.597 cm^{-1} 处的谱线分别对 N_2 和 CH_4 中的水汽含量进行了测量,在 200 s 的采集时间和 1.599 kPa 压强条件下,系统的体积分数测量极限 $[1\sigma, \text{信噪比为 } 1]$ 分别为 2.28×10^{-6} 和 4×10^{-6} 。

2 实验部分

2.1 原理

在一套基于腔增强吸收光谱技术的装置中,通过激光扫描待测区域,记录下透过腔的时间积分辐射强度。相对于频率探测,激光强度曲线更依赖于腔镜的分离,以及与腔的几何结构相关的光轴、镜面反射率和激光功率。为了得到最佳的吸收光谱信号,使激光偏离光轴,以此来增加腔模的数量。在经过连续扫描平均后就能得到平滑的光谱,可以表示为

$$I_{\text{CEAS}} = \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\sigma(\nu)Nd}{1 - R}, \quad (1)$$

式中 $I_0(\nu)$ 为基线信号; $I(\nu)$ 为采集到的光强信号; d 为腔长,单位为 cm ; R 为腔镜的反射率; $\sigma(\nu)$ 为分子介质的吸收截面,单位为 $\text{cm}^2/\text{molecule}$; N 为每立方厘米吸收分子的分子数,单位为 $\text{molecule}/\text{cm}^3$ 。吸收系数 $\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \times N$, 为朗伯比尔定律中十分重要的参数,表征分子介质吸收入射光强的多少,与气体吸收的波数相关,受制于线型函数,单位为 cm^{-1} 。

对于积分腔输出光谱(ICOS),腔内气体分子的吸收系数可以表示为^[19]

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

(2)式仅考虑了气体分子的吸收,介质分子除了对激光有吸收之外,还有散射,且存在各自的独立衰减过程。瑞利散射的吸收截面为^[27]

$$\sigma_v = \frac{24\pi^3 v^4}{N^2} \left(\frac{n_v^2 - 1}{n_v^2 + 2} \right)^2 F_k(\nu), \quad (3)$$

式中 v 为散射光的波数,单位为 cm^{-1} ; N 为每立方厘米吸收分子的分子数,单位为 $\text{molecule}/\text{cm}^3$; n_v 为气体分子的折射率; $F_k(\nu)$ 为主要的校正因子。压强为 101.325 kPa , 温度为 296 K 时,粗略计算 1392 nm 处 N_2 的瑞利散射系数 $\alpha_{\text{ray}}(\nu)$ 约为 $2.8 \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$ 。由(3)式可知,随着压强的减小,单位体积气体分子数减少,瑞利散射系数 $\alpha_{\text{ray}}(\nu) [\alpha_{\text{ray}}(\nu) = \sigma_v \times N]$ 会增大。当压强为 1.333 kPa , 温度为 296 K 时, 1392 nm 处 N_2 的 $\alpha_{\text{ray}}(\nu)$ 约为 $2.2 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$, 该值与 $2.4 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1} [(1 - R)/d = 2.4 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}]$ 相比可以忽略。相应的, CH_4 的 $\alpha_{\text{ray}}(\nu)$ 约为 $6.1 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ 。因此,实验中可以不考虑瑞利散射系数 $\alpha_{\text{ray}}(\nu)$ 。

当镜片反射率 $R \rightarrow 1$, $\exp(ad) \rightarrow 0$, $\exp[-\alpha_{\text{ray}}(\nu)d] \rightarrow 1$ 时,吸收系数 $\alpha(\nu)$ 可近似表示为

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R), \quad (4)$$

把吸收系数 $\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \cdot N = S \cdot \Phi(\nu) \cdot N$ 代入(4)式,并对公式两边积分得到

$$S \cdot N = A_1 (1 - R), \quad (5)$$

式中 S 为吸收分子的线强,单位为 $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$; A_1 为积分吸收面积,单位为 cm^{-1} ; $\Phi(\nu)$ 为归一化的谱线吸收线型,单位为 cm 。

2.2 CH_4 校准谱线的选择

由 HITRAN 2012 数据库可知^[21],在近红外波段, CH_4 分子谱线的吸收线强较弱。由于谱线线强直接

影响吸收系数的大小,所以应尽量选择线强足够高的谱线。在校准反射率的过程中,主要的干扰物质为 H_2O 。光谱仿真中使用的标准气体组分分别为 H_2O 体积分数为 (5×10^{-6}) 、 CH_4 (体积分数为 0.7%) 和 N_2 (体积分数为 99.999%)。HITRAN 的光谱模拟选取 CH_4 、 H_2O 和 N_2 分子在温度为 296 K, 压强为 2.666 kPa 条件下, $7170 \sim 7190 \text{ cm}^{-1}$ 的谱线吸收, 结果如图 1 所示。在 1392 nm 处 N_2 分子不存在吸收, 从图 1 可以看出, 该波段的吸收以 H_2O 为最强。为避免 H_2O 分子吸收对 CH_4 吸收谱线测量的干扰, 并且考虑到线强的大小, 最终选择 7185.87 cm^{-1} 处的谱线进行 CH_4 浓度测量。另外, 从图 1 还可以看出, 在 2.666 kPa 时, 7185.87 cm^{-1} 处这条谱线与附近的两条谱线没有完全分开, 会产生测量误差。此外, 压力对反射率也有影响。实验发现, 随着压力增加, 有效反射率减小。由此可见, 选择合适的压力对提高测量的精度和准确度非常重要。

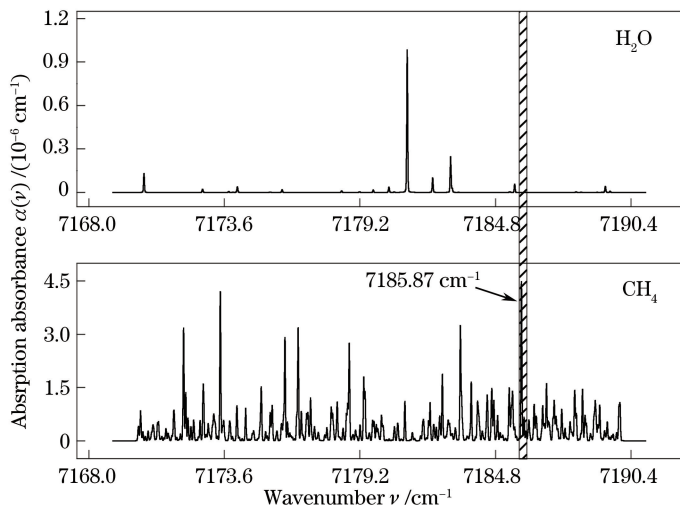


图 1 1392 nm 附近标准气体(CH_4 、 H_2O 、 N_2)的 HITRAN 光谱仿真($P=2.666 \text{ kPa}$, $T=296 \text{ K}$)

Fig. 1 HITRAN simulation of the standard air (CH_4 、 H_2O 、 N_2) spectrum at 1392 nm ($P=2.666 \text{ kPa}$, $T=296 \text{ K}$)

图 2 为不同压力(1.333 kPa、1.999 kPa 和 2.666 kPa)下, 7185.87 cm^{-1} 附近 CH_4 (体积分数为 0.7%) 和 H_2O (体积分数为 100×10^{-6}) 的 HITRAN 光谱仿真。由图 2 可知, 当压强为 2.666 kPa 以下时, 7185.87 cm^{-1} 处的 CH_4 吸收谱线与 7185.59 cm^{-1} 处的 H_2O 吸收谱线是完全分开的。另外, 7185.87 cm^{-1} 处的谱线与附近的谱线也基本分开; 谱线的吸收随着压力的增大而增大, 但增大的程度不是很明显。因此, 要区分开 7185.87 cm^{-1} 处以及附近的谱线, 实验时腔内的压强应控制在 2.666 kPa 以下。由此可见, 实验中控制压强在 2.666 kPa 以下是利用 7185.87 cm^{-1} 处吸收谱线进行校准的最佳选择。

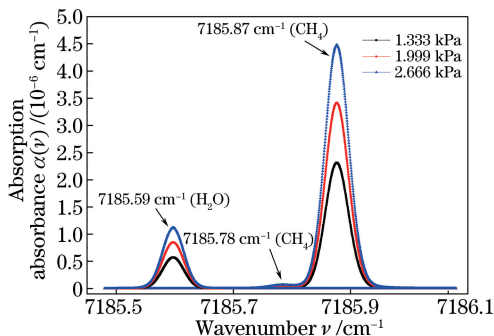


图 2 不同压力下 CH_4 和 H_2O 的吸收光谱仿真

Fig. 2 Simulation of CH_4 and H_2O absorption spectrum at different pressures

2.3 实验装置

如图 3 所示, 近红外激光探测系统包含光路、电路和气路三部分。光路部分采用的是中心波长 1392 nm 处连续可调谐的分布反馈式(DFB)二极管激光器, 输出功率为 20 mW, 激光器的线宽约为 2 MHz。激光器

首先连接一个光隔离器(+32 dB),以防止激光反馈回激光器。出射的激光光束通过光纤分束计分成两部分,一部分光(80%)经过光纤准直器准直后,通过两个反射镜入射到 60 cm 长的谐振腔,腔镜的直径为 25.4 mm,曲率半径为 1 m,镜片的反射率大于 99.98%;另一部分光(20%)经过一个光衰减器接到波长计(Bristol Instruments)进行激光频率校准。当激光线宽小于 1 GHz,波长计的精度为 $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$ 。谐振腔的出射光束经过一个 50.8 mm 的聚焦透镜会聚到光电探测器。

电路方面,激光器的电流和温度采用 ILX Lightwave LDC-3724C 来控制,其电流输出精度达到 $\pm 0.05\%$;短时(1 h)和长时(24 h)温度稳定性分别小于 $0.004 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$,温度控制精度达到 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。函数发生器产生一个频率为 10 Hz,峰值为 0.8 V 的锯齿波扫描信号注入到激光控制器,使激光的可调谐频率为 $7185.6684 \sim 7186.1890 \text{ cm}^{-1}$ 。信号采集处理方面,通过设置采样速率为 40 kHz 的采集卡(DAQ-2010, ADlink, 台湾)并结合 LabWindows 程序对探测器的输出信号进行采集,可以得到一个周期信号含 4096 个数据点。数据采样采用函数发生器上的同步信号进行外部触发,以保证信号的同步,在 1 s 时间内,可以采集到 10 个光谱数据,保存到计算机中,做进一步分析与处理。

气路部分,通过压力控制器(MKS Instruments)调节进气($99.999\% \text{ N}_2$ 或 $0.7\% \text{ CH}_4$)流量,同时使用真空泵抽取腔内气体,并配合流量计(MKS Instruments)控制气体流速,使腔内的压强达到动态平衡。

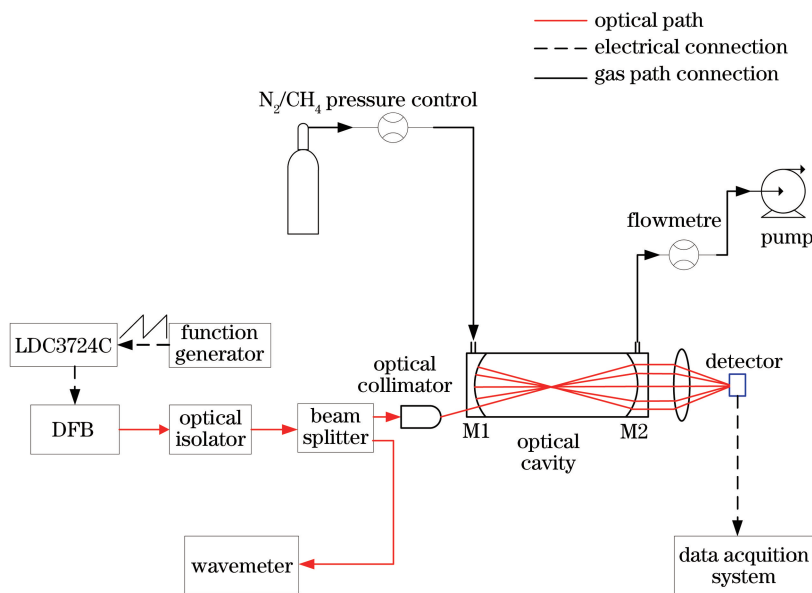


图 3 离轴积分腔实验装置示意图

Fig. 3 Diagram of off-axis integrated cavity apparatus

精细调节入射角,不断激发高阶横模,尽量减小腔膜结构引起的强度变化,以使腔膜结构基本消失。在共轴的情况下,激光能量集中在少数的腔膜上。随着入射光的偏离,原来少数的腔膜被越来越多的高阶模所代替,能量也分散到了数量众多的高阶模上。仔细调节激光入射到腔中的模式,使得激光强度最小值处于非零位置,整个基线升高直至最大值,没有明显的腔膜结构。此时腔镜处于共焦状态,整个谐振腔为稳定的球面腔。

2.4 腔镜反射率校准

在弱吸收的情况下,由(4)式可知,吸收系数 α 与腔镜的反射率 R ,以及 I_0/I (基线信号/透射信号)有关。在定量化测量中,为了反演谐振腔内吸收气体的浓度,需要准确地得到在不同压强下镜片的反射率。反射率的获得有两种方法:1) 测量衰荡时间;2) 测量已知浓度气体的吸收谱。通过测量标准气体(CH_4 , 0.7% ;平衡气体, N_2)的吸收谱,得到 $(I_0/I - 1)/d$ 的积分值,再由(5)式可得镜片的反射率。选择 7185.875 cm^{-1} 处的 CH_4 吸收光谱进行反射率的校准。

根据 2.2 节可知,为了得到最佳的测量结果,谐振腔内的压力要低于 2.666 kPa,所以选取 1.199 ~ 2.666 kPa 共 11 组不同压力下的标准气体(CH_4 , 0.7%)来进行实验。每组压力下测量 5 次,5 次平均值为该

压力下的测量值。由于透光腔的信号较弱,噪声很大,为了提高信噪比,每组数据均为平均 2000 次。图 4 为不同压力下标准气体(CH_4 , 0.7%)的吸收光谱信号。由图 4 可知,随着谐振腔内压力的增大, $(I_0/I-1)/d$ 的值也随着增加。采用五阶多项式对吸收光谱的基线 I_0 进行拟合,再用基于 Levenberg-Marquardt(LM)算法的最小二乘法对吸收光谱进行 Vogit 线型拟合,得到 $(I_0/I-1)/d$ 的积分面积 A_I 。由于所得浓度是通过朗伯比尔定律计算的,所以不需要校准,为绝对浓度。

图 5 为 $(I_0/I-1)/d$ 的积分面积与不同标准气体压力的关系,可以看出两者为线性关系,线性拟合系数为 0.99451。纵坐标为 5 次测量的平均值,误差棒表示标准偏差。由表 1 可知,在低压的情况下,压力对反射率的影响不是很大,1.199~2.666 kPa 的平均值的标准偏差为 6.26×10^{-4} ,计算得到平均反射率为 0.99826 ± 0.00017 ,对应的有效程长为 (354.25 ± 48.04) m。但是,随着压力增大,有效反射率减小。Bakhirkin 等^[28]指出,高反射率镜片表面的不平整,大量的高阶横模带来的衍射损失,还有激光输出功率的噪声和探测器的噪声等,都会降低镜片的反射率,导致有效程长的减小。因此,实际测量时,一般选择与腔镜反射率校准时相同的压力。考虑到压力与反射率的关系,即压强越大吸收越强,最终,实验谐振腔内的压强选择为 1.599 kPa,并进行了 5 次测量,得到标准偏差为 1.48×10^{-6} ,推出腔镜的反射率为 0.99843 ± 0.00003 ,对应的有效程长为 (392.61 ± 7.3) m。

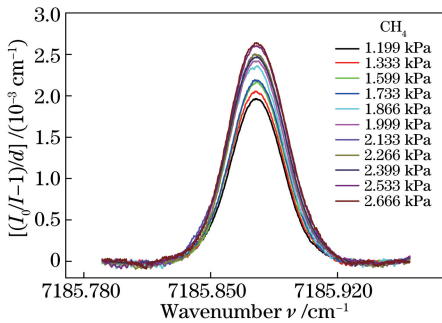


图 4 不同压力下的标准气体(CH_4 , 0.7%)的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectrum of the standard air (CH_4 , 0.7%) in cavity at different pressures

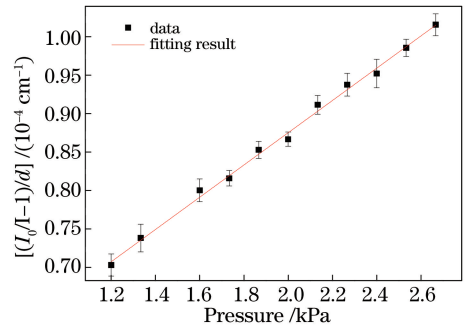


图 5 线性拟合腔内标准气体的压力与积分吸收函数关系

Fig. 5 Pressures of the standard air in cavity versus the integral absorption function in linear fitting

表 1 校准后得到的不同压力下的反射率及其标准偏差

Table 1 Reflectivity and the standard deviations at different pressures after calibration

Pressure /kPa	R	Pressure /kPa	R	Pressure /kPa	R
1.199	0.99866 ± 0.00003	1.333	0.99858 ± 0.00003	1.599	0.99843 ± 0.00003
1.733	0.99834 ± 0.00002	1.866	0.99828 ± 0.00002	1.999	0.99819 ± 0.00002
2.133	0.99817 ± 0.00002	2.266	0.99811 ± 0.00003	2.399	0.99802 ± 0.00004
2.533	0.99799 ± 0.00002	2.266	0.99794 ± 0.00003		

3 结果与讨论

为了测量高纯 N_2 中的 H_2O 含量,利用已搭建的离轴积分腔装置对 1392 nm 附近 H_2O 的吸收光谱进行测量。由 2.4 可知,测量时谐振腔内的压力应控制在 1.599 kPa,要得到较低的测量极限(体积分数为 10^{-9} 量级),同时提高系统的信噪比和灵敏度,需要选择一条孤立并且吸收足够强的谱线。根据 HITRAN 2012 数据库,选择 $7170 \sim 7190 \text{ cm}^{-1}$ 内吸收较强的谱线。由结果可知, N_2 中的 H_2O 含量较高,如果使用线强最强的谱线,那么吸收光谱会达到饱和。因此,选择 7189.344 cm^{-1} 处的谱线对高纯 N_2 中的 H_2O 含量进行测量。HITRAN 2012 数据库^[21]给出 296 K 下的线强为 $6.213 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$,比该波段最强的线强大约弱 24 倍。

噪声等效吸收系数 α_{\min} 定义为

$$\alpha_{\min} = \frac{(1-R)S_{\text{STD}}}{d}, \quad (6)$$

式中 S_{STD} 为腔增强光谱基线信号噪声的 1σ 标准偏差, R 为腔镜的反射率, d 为谐振腔的腔长。

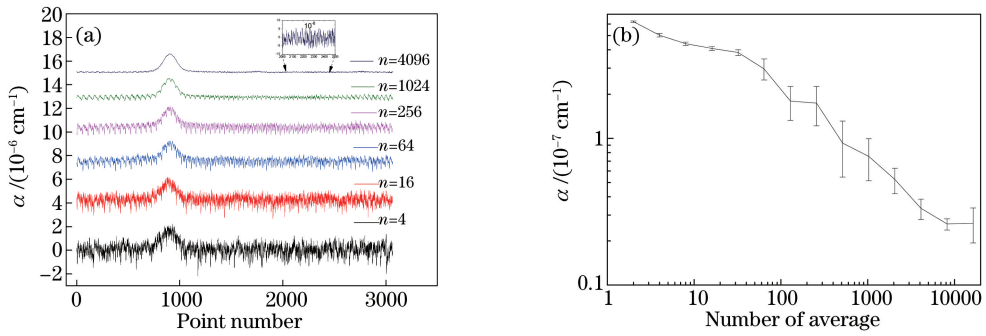


图6 7189.344 cm^{-1} 附近水汽不同平均次数的吸收光谱图和噪声等效吸收系数。

(a) 7189.344 cm^{-1} 附近水汽不同平均次数的吸收光谱图；(b)噪声等效吸收系数与不同平均次数的关系

Fig. 6 Averaged absorption spectrum of H_2O near 7189.344 cm^{-1} and the noise-equivalent absorption coefficients.

(a) Averaged absorption spectrum of H_2O near 7189.344 cm^{-1} ; (b) relationship between the noise-equivalent absorption coefficients and different averaging numbers

为了确定系统的灵敏度以及稳定性,噪声等效吸收系数 α_{\min} 可以描述为不同平均次数的函数。谐振腔内充入高纯 N_2 的压强控制在 1.599 kPa 左右,通过数据采集卡连续记录了大约 2 h 不同平均次数的光谱信号。进行 5 次实验后,通过(6)式计算出不同平均次数下的 α_{\min} ,纵坐标表示噪声等效吸收系数的平均值,误差棒为标准偏差。图 6(a)表示不同平均次数的光谱图,图 6(b)表示噪声等效吸收系数与平均次数的关系。可以看出, α_{\min} 与平均次数呈线性关系。随着平均次数的增加, α_{\min} 一直在减小,说明系统一直处于稳定状态。结合测量的时间考虑,选择最佳的平均次数为 2000 次,采集的时间为 200 s,测量得到最佳噪声等效吸收系数 $\alpha_{\min} = 1.65 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。较长的平均采集时间是由于激光器的扫描频率较低。

图 7 为室温下,谐振腔内的压强为 1.599 kPa,平均 2000 次后的腔增强吸收光谱图。计算得到高纯 N_2 中 H_2O 体积分数为 262.68×10^{-6} 。进行 5 次测量后,得到标准偏差为 1.84×10^{-9} ,计算得到 H_2O 的平均体积分数为 $(267.62 \pm 7.58) \times 10^{-6}$ 。根据 Vogit 拟合可知,低压下,谱线加宽主要来自多普勒加宽。当总压力为 1.599 kPa 左右时,高斯线型函数可以很好地描述该谱线线型,通过拟合能得到该线型的半峰全宽大约为 0.03 cm^{-1} 。低压情况下由 N_2 引起的洛仑兹线宽基本可以忽略不计。当进行平均时,从一次扫描到下一次扫描所引起的可观察到的较小的激光频率漂移,也会导致谱线额外加宽。由图 7 可知, $\alpha_{\min} = 1.65 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$,对应的吸收峰的峰值为 $1.90 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 。因此,在压强为 1.599 kPa 时,采用 7189.344 cm^{-1} 处的谱线可以探测到的噪声水平体积分数测量极限为 2.28×10^{-6} 。

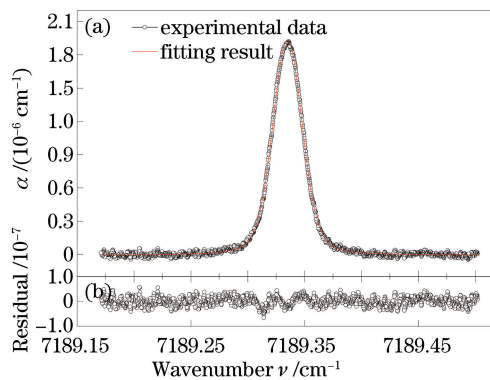


图7 室温下,2000次平均后,高纯 N_2 中水汽在 7189.344 cm^{-1} 处的一条吸收谱线(腔内压强为 1.599 kPa)。

(a) 实验数据与拟合谱；(b) 拟合残差

Fig. 7 An absorption line of H_2O at 7189.344 cm^{-1} in high purity nitrogen gas at room temperature after averaging 2000 scans (the pressure in cavity is 1.599 kPa). (a) Experimental data and the fitting spectra; (b) fitting residuals

为了测量标准 CH_4 (CH_4 , 0.7%; 平衡气体, N_2) 中的 H_2O 含量,需要选择一条强度足够高,而且没有 CH_4 吸收干扰的谱线。在相同实验条件下,根据实验结果,最终选择 7185.597 cm^{-1} 处的谱线进行测量。

HITRAN 2012 数据库^[21]给出 296 K 下的线强为 $7.947 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$ 。图 8 为室温下, 压强为 1.599 kPa, 平均 2000 次的腔增强光谱图。计算得到标准 CH_4 中 H_2O 体积分数为 246.31×10^{-6} 。进行 20 次测量后, 得到的标准偏差为 7.25×10^{-10} , 计算得到 H_2O 体积分数为 $(248.67 \pm 2.34) \times 10^{-6}$ 。由图 8 可知, $\alpha_{\min} = 3.75 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, 对应的吸收峰的峰值为 $2.31 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 。因此, 采用 7185.597 cm^{-1} 可以探测到压强为 1.599 kPa 时的噪声水平体积分数测量极限为 4×10^{-6} 。

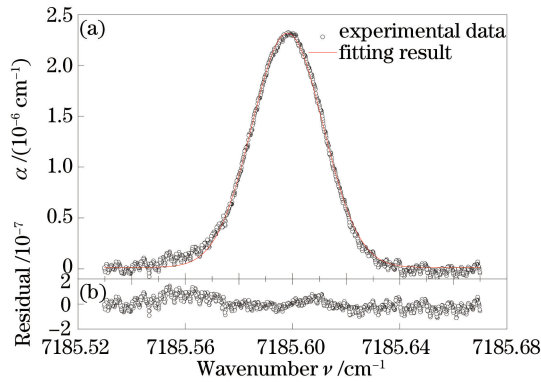


图 8 室温下, 2000 次平均后, 标准气体中水汽在 7185.597 cm^{-1} 处的积分腔吸收谱线(腔内压强为 1.599 kPa)。

(a) 实验数据与拟合谱; (b) 拟合残差

Fig. 8 Integral cavity absorption spectra of H_2O at 7185.597 cm^{-1} in standard gas after averaging 2000 scans at room temperature (the pressure in cavity is 1.599 kPa). (a) Experimental data and the fitting spectra; (b) fitting residuals

腔增强吸收光谱的探测极限还可以通过多次吸收光谱的平均来进一步提高。由图 6 可知, 平均次数增加, 噪声减小。在 2 h 内记录了 14 个光谱信号, 其平均次数随着 2 的阶乘数进行增长, 可知噪声等效吸收系数减小的范围在一个数量级左右, 大约为 $6 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。因此相应体积分数探测极限又可以提高几倍, 达到 10^{-9} 量级。

由于气体中 H_2O 的体积分数较大(约 260×10^{-6}), 无法使用本波段内最强的 H_2O 吸收谱线。常温下, HITRAN 2012 数据库^[21]给出 7189.344 cm^{-1} 处的线强 $1.505 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$, 比 7189.344 cm^{-1} 和 $7185.59731 \text{ cm}^{-1}$ 处的线强要强大约 24 倍和 19 倍。因此体积分数的探测极限大约可以达到 95×10^{-9} 和 210×10^{-9} 。若增大平均次数, 则测量极限还可以进一步提高。

4 结 论

介绍了一套利用通信波段的 DFB 激光器作为激光光源, 基于离轴积分腔输出光谱技术的装置。通过标准气体(CH_4 , 0.7%)的吸收光谱来标定不同压强下的腔镜反射率, 测量了高纯 N_2 和标准 CH_4 中 H_2O 的绝对含量。在 200 s 的采集时间内, 有效光程为 $(392.61 \pm 7.3) \text{ m}$ 的条件下, 高纯 N_2 和标准 CH_4 中微量 H_2O 的体积分数探测极限 (1σ) 分别达到 2.28×10^{-6} 和 4×10^{-6} 。如果使用该波段内线强为 $1.505 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$ 的吸收谱线进行测量, 那么在相同的条件下, 系统的噪声体积分数探测极限 (1σ) 可以分别提高 24 倍和 19 倍左右, 达到 95×10^{-9} 和 210×10^{-9} 。实验结果表明, 该装置可以对气体中痕量水汽进行准确、可靠的测量。与传统测量装置相比, 该系统灵敏度高、装置简单、易于携带, 可用于高纯气体中痕量杂质气体的测量。下一步工作拟进一步提高该系统的探测灵敏度, 可采用波长调制(或者频率调制)的方法, 或者更换反射率更高的镜片, 以及两者结合的方法。也可以在实验室研究基础上, 进行系统集成, 到外场与商用气体分析仪器(Picarro 和 Los Gatos Research)进行对比实验。

参 考 文 献

- [1] Funke H H, Grissom B L, McGrew C E, *et al.* Techniques for the measurement of trace moisture in high-purity electronic specialty gases[J]. Review of Scientific Instruments, 2003, 74(9): 3909-3933.
- [2] Hashiguchi K, Lisak D, Cygan A, *et al.* Wavelength-meter controlled cavity ring-down spectroscopy: high-sensitivity

- detection of trace moisture in N_2 at sub-ppb levels[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, 241: 152-160.
- [3] Abe H, Kitano H, Matsumoto N, *et al.* Uncertainty analysis for trace-moisture standard realized using a magnetic suspension balance/diffusion-tube humidity generator developed at NMIJ[J]. *Metrologia*, 2015, 52(6): 731-740.
- [4] Islam T, Khan A U, Akhtar J, *et al.* A digital hygrometer for trace moisture measurement[J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2014, 61(10): 5599-5605.
- [5] Chen B, Kang P, Li J, *et al.* Quantitative moisture measurement with a cavity ring-down spectrometer using telecom diode Lasers[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2015, 28(1): 6-10.
- [6] Abe H, Lisak D, Cygan A, *et al.* Note: reliable, robust measurement system for trace moisture in gas at parts-per-trillion levels using cavity ring-down spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(10): 106110.
- [7] Crosson E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor[J]. *Applied Physics B*, 2008, 92(3): 403-408.
- [8] Peltola O, Hensen A, Helfter C, *et al.* Evaluating the performance of commonly used gas analysers for methane eddy covariance flux measurements: the InGOS inter-comparison field experiment[J]. *Biogeosciences Discussions*, 2014, 11(1): 797-852.
- [9] Gao Guangzhen, Cai Tingdong. CO concentration measurement using multi-mode laser diode absorption spectroscopy near 1570 nm[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(5): 0530002.
高光珍, 蔡廷栋. 1570 nm 附近多模二极管激光吸收光谱 CO 浓度测量[J]. *光学学报*, 2016, 36(5): 0530002.
- [10] Li Mingxing, Liu Jianguo, Kan Ruifeng, *et al.* Design of real-time measurement of atmospheric CO and CH_4 based on tunable diode laser spectroscopy system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(4): 0430001.
李明星, 刘建国, 阚瑞峰, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的 CO 和 CH_4 实时检测系统设计[J]. *光学学报*, 2015, 35(4): 0430001.
- [11] Yao Lu, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.* Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(2): 0215003.
姚路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(2): 0215003.
- [12] Liu Lifu, Zhang Han, Wen Zuole, *et al.* Application of TDLAS technique to HCl online monitoring in waste incineration[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(11): 110101.
刘立富, 张涵, 温作乐, 等. 基于 TDLAS 技术在垃圾焚烧中 HCl 的在线监测应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(11): 110101.
- [13] Berman E S F, Fladeland M, Liem J, *et al.* Greenhouse gas analyzer for measurements of carbon dioxide, methane, and water vapor aboard an unmanned aerial vehicle[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 169: 128-135.
- [14] Tian C, Wang L, Novick K A. Water vapor δ^2H , $\delta^{18}O$ and $\delta^{17}O$ measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer-sensitivity to water vapor concentration, delta value and averaging-time[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30(19): 2077-2086.
- [15] Baer D S, Paul J B, Gupta M, *et al.* Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2002, 75(2): 261-265.
- [16] 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): 131114.
- [17] Centeno R, Mandon J, Cristescu S M, *et al.* External cavity diode laser-based detection of trace gases with NICE-OHMS using current modulation[J]. *Optics Express*, 2015, 23(5): 6277-6282.
- [18] Foltynowicz A, Schmidt F M, Ma W, *et al.* Noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy: current status and future potential[J]. *Applied Physics B*, 2008, 92(3): 313-326.
- [19] Zhao WeiXiong, Gao Xiaoming, Zhang Weijun, *et al.* High-sensitivity off-axis integrated cavity output spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, 26(8): 1260-1264.
赵卫雄, 高晓明, 张为俊, 等. 高灵敏度离轴积分腔输出光谱技术[J]. *光学学报*, 2006, 26(8): 1260-1264.
- [20] Triki M, Cermak P, Mejean G, *et al.* Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a red LED source for NO_x trace analysis[J]. *Applied Physics B*, 2008, 91(1): 195-201.

- [21] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130: 4-50.
- [22] Wojtas J, Mikolajczyk J, Bielecki Z. Aspects of the application of cavity enhanced spectroscopy to nitrogen oxides detection[J]. *Sensors*, 2013, 13(6): 7570-7598.
- [23] Linnerud I, Kaspersen P, Jaeger T. Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy[J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1998, 67(3): 297-305.
- [24] Li J S, Chen W, Fischer H. Quantum cascade laser spectrometry techniques: a new trend in atmospheric chemistry[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2013, 48(7): 523-559.
- [25] Hodgkinson J, Tatam R P. Optical gas sensing: a review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2012, 24(1): 012004.
- [26] Rapson T D, Dacres H. Analytical techniques for measuring nitrous oxide[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 54: 65-74.
- [27] Snee M, Ubachs W. Direct measurement of the Rayleigh scattering cross section in various gases[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2005, 92(3): 293-310.
- [28] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Curl R F, *et al.* Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using cw thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2006, 82(1): 149-154.