

腔衰荡光谱方法测量大气中痕量 NH₃ 的浓度

寇潇文^{1,2}, 周宾^{1,2*}, 刘训臣^{1,2}, 陈海轩^{1,2}, 张劭^{1,2}, 刘鹏飞¹

¹东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096;

²上海交通大学动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240

摘要 NH₃ 是大气二次细颗粒物的主要前驱物之一, NH₃ 浓度的准确测量对于大气环境监测和保护具有重要意义。近红外波段激光器的成本较低, 但采用其测量 NH₃ 时, 普遍存在受环境中 H₂O、CO₂ 气体干扰以及吸收光程较短等问题。为克服环境中 H₂O、CO₂ 干扰气体的影响, 筛选出中心波数为 6521.97 cm⁻¹ 的吸收谱线, 利用该谱线对大气环境中痕量 NH₃ 的浓度进行测量。该谱线不受环境中 CO₂ 吸收的影响, 且在低压条件下与 H₂O 吸收谱线的重叠范围较小, 通过多峰拟合可以准确提取出 NH₃ 的光谱吸收率。基于分布反馈式激光器搭建了一套腔衰荡吸收光谱测量装置, 在该装置中, 衰荡光腔由一对反射率高达 99.996% 的高反镜构成, 空腔衰荡时间约 96 μs, 有效吸收光程可达 1.6 × 10⁴ m。利用该装置对大气环境中痕量 NH₃ 的浓度进行测量, 结果表明: 该测量系统的探测灵敏度可以达到 3.9 × 10⁻¹⁰。

关键词 光谱学; 大气监测; 腔衰荡光谱技术; 氨气

中图分类号 O433.1; O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.1130001

Measurement of Trace NH₃ Concentration in Atmosphere by Cavity Ring-Down Spectroscopy

Kou Xiaowen^{1,2}, Zhou Bin^{1,2*}, Liu Xunchen^{1,2}, Chen Haixuan^{1,2},
Zhang Meng^{1,2}, Liu Pengfei¹

¹ School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China;

² Key Laboratory for Power Machinery and Engineering of Ministry of Education, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract Ammonia (NH₃) is one of the main precursors of secondary fine particulate matters in the atmosphere. The accurate measurement of NH₃ concentration plays an important role in the monitoring and protection of atmospheric environment. Although the cost of a near-infrared laser is relatively low, there always exist some problems such as the H₂O, CO₂ gas interference in the environment and the limited absorption path when it is used for the NH₃ concentration measurement. In order to reduce the H₂O and CO₂ interference in the environment, we screen out the absorption line with a central wavenumber of 6521.97 cm⁻¹, which is used for the measurement of the trace NH₃ concentration in the atmospheric environment. Moreover, this spectral line is not affected by the CO₂ absorption in the environment and its overlap range with the H₂O absorption line is small under the condition of low pressures. The spectral absorptivity of NH₃ can be accurately extracted through multi-peak fitting. A measurement device based on cavity ring-down spectroscopy is built with a distributed feedback laser, in which the ring-down cavity is composed of a pair of high reflectivity mirrors with a reflectivity of up to 99.996%, the empty ring-down time is about 96 μs, and the effective absorption path is about 1.6 × 10⁴ m. The trace NH₃ concentration in the atmospheric environment is measured with this device, and the results show that the detection sensitivity of this measurement system can approach 3.9 × 10⁻¹⁰.

Key words spectroscopy; atmospheric monitoring; cavity ring-down spectroscopy; ammonia

OCIS codes 300.1030; 300.6260; 280.3420

收稿日期: 2018-04-25; 修回日期: 2018-05-30; 录用日期: 2018-06-05

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0603204)、国家自然科学基金(50976024)、国家自然科学基金青年科学基金(50906013)

* E-mail: zhoubinde@seu.edu.cn

1 引 言

氨气(NH_3)在大气环境中扮演着关键的角色,其具有碱性气体的性质,在中和酸性气体和颗粒物中起着重要作用。如果大气中 NH_3 的浓度过高,就会直接危害生态系统,造成大气能见度下降以及降雨 pH 值失衡;如果大气中 NH_3 的浓度过低,就会引起水体富营养化和土壤酸化,导致森林水土流失和生物多样性减少^[1]。我国的 NH_3 排放量位于世界前列,准确实时地检测大气中 NH_3 的污染状况、控制 NH_3 排放已是当务之急。但准确测量大气环境中 NH_3 的浓度较为困难,主要原因有以下几点^[2]:1)不同大气环境中 NH_3 的浓度差异很大,其体积分数为 $5 \times 10^{-12} \sim 5 \times 10^{-9}$;2) NH_3 具有很强的吸附性,极易黏附在测量装置的壁面上与材料表面发生反应;3) NH_3 存在气态、液态和颗粒物等多种形式,测量的复杂程度较大。

最初主要采用化学发光法来测量 NH_3 的浓度,即:利用待测物质与试剂发生化学反应后的颜色变化来测定 NH_3 的浓度^[3]。但该方法的响应速度慢,效率低,且受人工操作的影响较大。随着激光技术的发展,气体光谱测量技术逐渐受到关注。Lundsbergnielsen 等^[4]利用高分辨率光谱仪,通过扫描近红外波段 1460~1550 nm 波长范围内的 NH_3 谱线,得到了对应波段内 NH_3 谱线的部分光谱参数。2001年,Webber 等^[5]利用吸收光谱技术对 NH_3 的浓度进行了测量,并极大地提高了探测器的抗干扰性能。2005年,Webber 等^[6]利用可调谐激光器针对 1497~1531 nm 范围内的 NH_3 吸收谱线进行测量,得到了精确的谱线强度等相关数据,给出了 6 条 NH_3 吸收谱线;Webber 等认为这 6 条吸收谱线适合用于对环境中 NH_3 浓度的监测和对燃烧烟气中 NH_3 浓度的测量,而且这 6 条谱线均只适用于常压下物质的量分数高于 1×10^{-6} 的 NH_3 的测量,并不适合用于大气环境中痕量 NH_3 浓度的测量。2007年,中国科学院安徽光学精密机械研究所^[7]开发了有效光程可达 250 m 的开放光程傅里叶变换红外光谱系统,并利用该系统对北京地区大气中 NH_3 的浓度进行了测量,结果发现 NH_3 浓度呈明显的周期性变化;该系统所用的校正模型依赖于标准方法建立的样品数据的准确度和适用性。2010年,Sun 等^[8]开发了开放式量子级联激光测量系统,该系统可以克服大气中 CO_2 、 H_2O 的干扰,但其所用的量子级联激光器的成本较高,且开放式结

构所占空间面积较大,不利于设备的推广。2012年,Rao^[9]开发了基于离轴积分腔技术的痕量气体测量装置,实现了对大气中包括 NH_3 在内的多种痕量气体浓度的测量,但受激光器及光程的限制,探测灵敏度只能达到 10^{-6} 量级。2015年,Martin 等^[10]使用腔衰荡吸收光谱(CRDS)技术对环境中的 NH_3 浓度进行了测量,测量精度可以达到 10^{-9} 量级,但所选 6568.4 cm^{-1} NH_3 吸收谱线受 H_2O 的干扰比较严重,实际测量时需要对待测气体进行复杂的干燥预处理。2016年,McHale 等^[11]开发了开放腔光腔衰荡测量系统,实现了对大气环境中痕量 CH_4 浓度的测量,但开放腔容易受到气溶胶消光效应等因素的影响,因此信号的稳定性较差。

NH_3 较强的吸收谱线集中在中红外波段,但中红外波段所用的量子级联激光器成本较高,并且长期工作的稳定性难以保障。同时,近红外波段也存在 NH_3 吸收谱线分布,通常以性能可靠、成本较低的分布反馈式(DFB)激光器作为光源,但是由于该波段内 NH_3 吸收谱线较弱,且受 H_2O 、 CO_2 气体的干扰比较严重,因此,采用直接吸收或波长调制光谱测量技术无法测量大气环境中痕量 NH_3 的浓度^[12-13]。为克服环境中 H_2O 、 CO_2 气体的干扰,筛选出中心波数为 6521.97 cm^{-1} 的吸收谱线对大气环境中痕量 NH_3 的浓度进行测量,该谱线不受环境中 CO_2 的影响,且在低压条件下(9.5 kPa)与 H_2O 吸收谱线的重叠范围较小,可以通过多峰拟合的方法精确提取 NH_3 的光谱吸收率。CRDS 技术采用光腔结构,能够极大地提高光谱吸收有效光程长,具有极高的探测精度和极低的浓度测量下限^[14-15]。因此,本文将近红外波段的 DFB 激光器作为光源,结合 CRDS 技术来测量大气环境中痕量 NH_3 的浓度,光谱吸收有效光程长为 $1.2 \times 10^4 \text{ m}$,系统探测灵敏度可达 3.9×10^{-10} 。

2 测量原理

CRDS 系统由激光光源、声光调制器(AOM)、阈值触发电路、衰荡光腔以及探测采集装置组成。衰荡光腔由两面反射率超过 99.996% 的平凹面镜构成。连续激光通过 AOM 后沿腔中心轴线射入光腔内,当满足共振条件时,部分频率的光会透射出光腔而被探测器接收;探测器接收到的信号通过阈值反馈电路触发关闭 AOM,这时光腔内的光强以指数形式衰减,即产生一个衰荡事件^[16];通过拟合衰荡曲线可以计算得到该条件下的衰荡时间 τ ,其中 τ

与探测激光波长 λ 、介质吸收率 α 及透射率等有关。

当光腔处于真空状态(不存在吸收介质)时,单位光程的衰荡时间为

$$\tau_0 = \frac{1}{c(1-R)}, \quad (1)$$

式中: c 为光速, R 为镜片反射率;

当光腔中充入介质后,由于介质的吸收作用及透射损耗,光强产生衰减,衰荡时间发生变化,即

$$\tau = \frac{1}{c[(1-R)+\alpha]}. \quad (2)$$

由(1)式和(2)式可以得到腔内介质吸收系数 α 为

$$\alpha = \frac{1}{c\tau(\lambda)} - \frac{1}{c\tau_0}. \quad (3)$$

其中, τ_0 与 λ 无关。实验时,波长为 λ 的激光在腔内来回反射并产生衰荡,采集衰荡信号并得到衰荡时间 τ 后,通过选择测量条件对应的线型函数拟合吸收率曲线,就可以得到该谱线的积分吸收率 A ,则所求待测气体浓度 x 的表达式为

$$x = \frac{A}{S(T) \times T} = \frac{\int \alpha(\nu) d\nu}{S(T) \times T}, \quad (4)$$

式中: T 为温度; ν 为激光的频率; $S(T)$ 为吸收谱线的线强。

3 谱线筛选

由于红外波段内有多种气体组分的干扰,故而选取 NH_3 谱线时主要考虑以下两点:1)谱线具有较强的吸收,可用于低浓度痕量气体的测量;2)受 H_2O 、 CO_2 等气体的干扰较小,且谱线相对独立。对于红外波段 $1.4\sim 2.6\ \mu\text{m}$ 的吸收谱线带, NH_3 主要分布在 $1.5, 2.0, 2.3\ \mu\text{m}$ 这3个波段附近。在 $2.0\ \mu\text{m}$ 波段附近, NH_3 受 H_2O 和 CO_2 的干扰较为严重;在 $2.3\ \mu\text{m}$ 波段附近, NH_3 具有较强的吸收,且基本不受 CO_2 、 CO 、 H_2O 等气体的干扰,但该波段激光器的成本较高,不适合用于仪器设备的开发应用;在 $1.5\ \mu\text{m}$ 波段附近, NH_3 基本不受 CO_2 、 CO 等气体的影响,与相邻波段相比, H_2O 的吸收也较弱。综合考虑,初步选择 $1.5\ \mu\text{m}$ 波段附近的谱线用于 NH_3 浓度的反演。

前人已对 $1.5\ \mu\text{m}$ 波段附近的 NH_3 谱线进行了大量的分析工作^[17],给出了7条常用的 NH_3 吸收谱线,并认为这些谱线适用于检测常压环境中物质的量分数大于 1×10^{-6} 的 NH_3 的浓度,以及测量燃烧产物中物质的量分数大于 1×10^{-5} 的 NH_3 的浓度。

大气环境中痕量 NH_3 的物质的量分数通常低于 1×10^{-6} ,常压下压力展宽会导致谱线交叠严重,需要在低压条件下进行浓度测量。因此,在常温($T=300\ \text{K}$)、低压($p=9.5\ \text{kPa}$)条件下,对物质的量分数为 1×10^{-7} 的 NH_3 、物质的量分数为1%的 H_2O 、物质的量分数为 4×10^{-4} 的 CO_2 气体在这7条谱线位置处的吸光度进行仿真。

由图1的仿真结果可知,只有中心波数为 $6528.9\ \text{cm}^{-1}$ 的 NH_3 吸收谱线相对孤立,且不受 H_2O 的干扰,但该谱线与相邻 CO_2 吸收谱线相互交叠,影响不可忽略。因此,针对物质的量分数为 1×10^{-6} 的 NH_3 进行测量时,上述7条谱线均不能满足要求,需要找到一条相对独立的、更加适合用于大气中痕量 NH_3 浓度测量的吸收谱线。在常温($T=300\ \text{K}$)、低压($p=9.5\ \text{kPa}$)条件下,物质的量分数为 1×10^{-7} 的 NH_3 、物质的量分数为1%的 H_2O 、物质的量分数为 4×10^{-4} 的 CO_2 气体在 $6520\sim 6532\ \text{cm}^{-1}$ (即 $1530\sim 1533\ \text{nm}$)波段内的吸光度仿真结果如图2所示。由仿真结果可知,在 $6521.97\ \text{cm}^{-1}$ 位置处存在一条强度相对较弱、且相对独立的 NH_3 吸收谱线,该谱线不受 CO_2 的干扰,且在低压下与 H_2O 吸收谱线的交叠范围较小。

如图2所示,将 $6528.9\ \text{cm}^{-1}$ 与 $6521.97\ \text{cm}^{-1}$ 这两条吸收谱线进行比较。中心波数为 $6528.9\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收谱线是 NH_3 光谱检测中常用的谱线,线强较大。在低压条件下,相邻 CO_2 吸收谱线仍完全交叠在 NH_3 吸收线之内,难以通过多峰线性拟合的方法进行扣除。由图3可见:与 $6528.9\ \text{cm}^{-1}$ 谱线相比,中心波数为 $6521.97\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收谱线的线强较弱,且其受相邻吸收谱线的干扰明显较小; $6521.88\ \text{cm}^{-1}$ NH_3 吸收谱线在低压条件下只有较少部分与 $6521.97\ \text{cm}^{-1}$ 吸收谱线交叠,影响可以忽略;中心波数为 $6522.04\ \text{cm}^{-1}$ 的 H_2O 的吸收谱线与 $6521.97\ \text{cm}^{-1}$ 吸收谱线有部分交叠,但可以通过多峰拟合的方法将干扰扣除。此外,由于采用的是CRDS测量技术,等效吸收光程的增加使得使用该条吸收谱线相对较弱的线强能够测量物质的量分数低于 1×10^{-6} 的 NH_3 的浓度。综合考虑,最终选取中心波数为 $6521.97\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收谱线对大气环境中的痕量 NH_3 进行测量。

4 系统搭建

4.1 光腔模式匹配

光腔模式匹配是采用腔衰荡系统测量前的必要

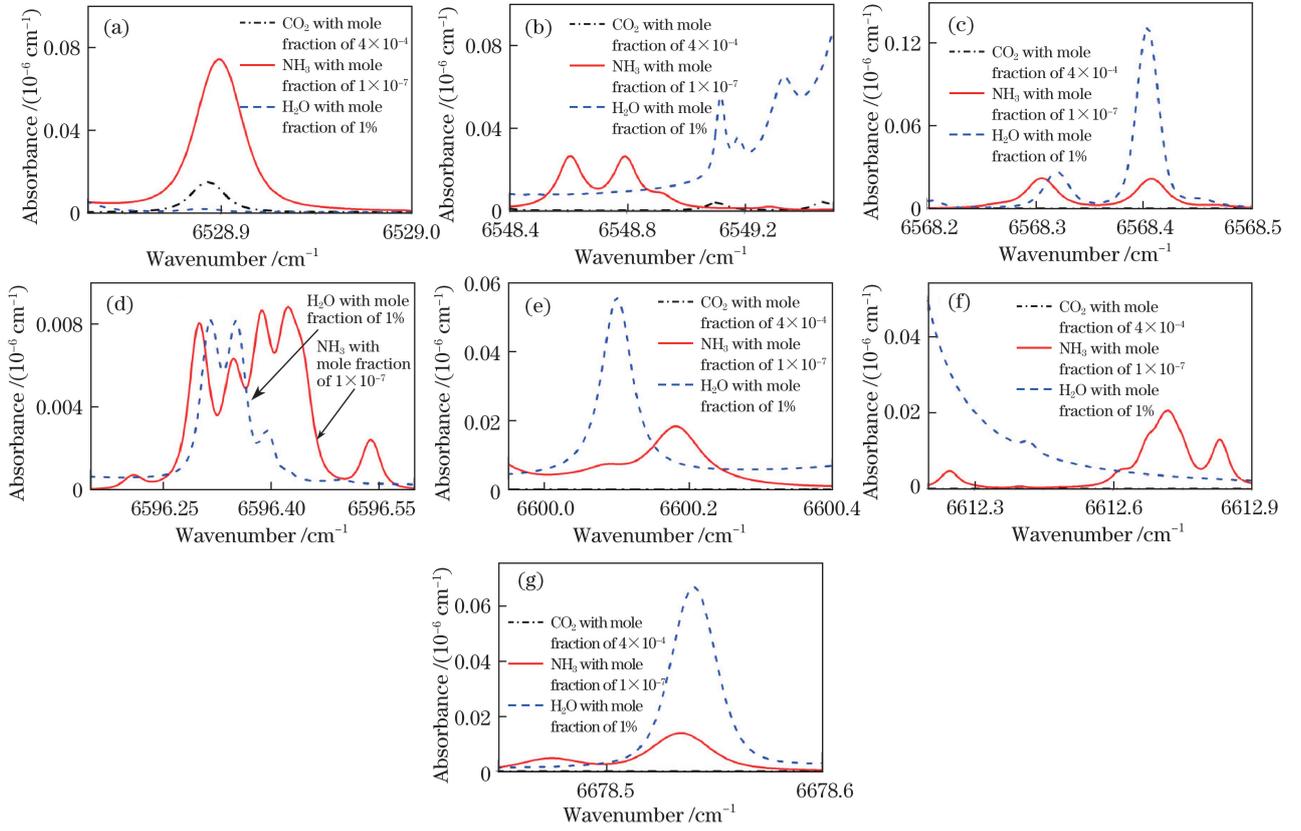


图 1 仿真得到的 1.5 μm 波段附近不同气体的吸光度 ($T=300\text{ K}$, $p=9.5\text{ kPa}$, $L=1.6\times 10^4\text{ m}$)。 (a) 6528.9 cm^{-1} ; (b) 6548.7 cm^{-1} ; (c) 6568.4 cm^{-1} ; (d) 6596.4 cm^{-1} ; (e) 6600.2 cm^{-1} ; (f) 6612.7 cm^{-1} ; (g) 6678.5 cm^{-1}

Fig. 1 Simulated absorbance of different gases near 1.5 μm wavelength ($T=300\text{ K}$, $p=9.5\text{ kPa}$, $L=1.6\times 10^4\text{ m}$). (a) 6528.9 cm^{-1} ; (b) 6548.7 cm^{-1} ; (c) 6568.4 cm^{-1} ; (d) 6596.4 cm^{-1} ; (e) 6600.2 cm^{-1} ; (f) 6612.7 cm^{-1} ; (g) 6678.5 cm^{-1}

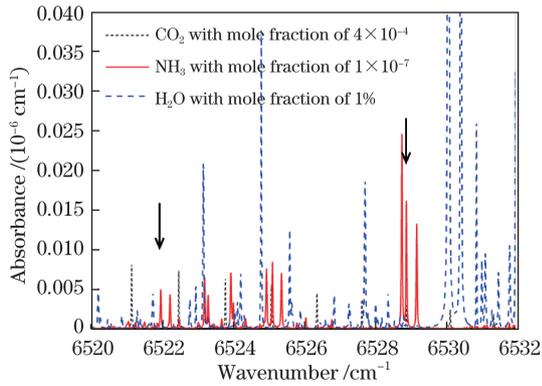


图 2 仿真得到的 $6520\sim 6532\text{ cm}^{-1}$ 范围内不同气体的吸光度 ($T=300\text{ K}$, $p=9.5\text{ kPa}$, $L=1.6\times 10^4\text{ m}$)
Fig. 2 Simulated absorbance of different gases in range of $6520\sim 6532\text{ cm}^{-1}$ ($T=300\text{ K}$, $p=9.5\text{ kPa}$, $L=1.6\times 10^4\text{ m}$)

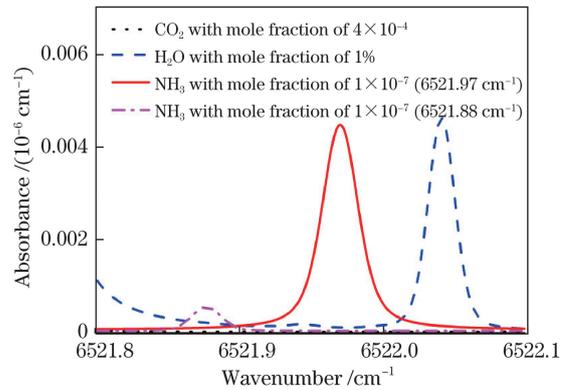


图 3 仿真得到的 6521.97 cm^{-1} 附近不同气体的吸光度 ($T=300\text{ K}$, $p=9.5\text{ kPa}$, $L=1.6\times 10^4\text{ m}$)
Fig. 3 Simulated absorbance of different gases near 6521.97 cm^{-1} ($T=300\text{ K}$, $p=9.5\text{ kPa}$, $L=1.6\times 10^4\text{ m}$)

过程。由高反射率反射镜构成的光学谐振腔具有选频作用。假设一束频率为 ω 的激光入射进入光学谐振腔中,当两面反射镜的反射率 $R_1=R_2=R$ 时,根据多光束干涉理论^[18]可以得到激光透射光强表

达式为

$$I_o(\omega) = \frac{T^2}{(1-R)^2 + 4R\sin^2\frac{\delta}{2}} I_i(\omega), \quad (5)$$

式中： I_o 为透射光强； I_i 为入射光强； δ 为干涉光束的相位差。通过(5)式可以看出激光透射光强主要由腔镜的反射率和入射光的频率决定。相邻透射峰之间的频率间隔为一个自由光谱范围(a_{FSR})^[19]，其值由光学谐振腔长度决定： $a_{\text{FSR}} = 1/(2nL)$ ， n 为正整数。

要使激光透射出谐振腔，激光高斯参数必须与谐振腔本征模式达到耦合，因而需要进行模式匹配。搭建测量光路过程中，通过细调腔前两面不同焦距的聚焦透镜的位置，使激光高斯参数满足以下两个条件：1)入射激光透过第一面高反镜时，高斯光束的波阵面曲率与高反镜的曲率相等；2)在谐振腔内，高斯光束束腰与谐振腔束腰的位置重合，大小相等。

图4为激光模式匹配示意图，其中：HR为高反镜； d_0 、 d_1 、 d_2 分别为光学元件之间的间距； q 为入射激光复光束初始参数，可通过光束质量分析仪(BP209-IR)测量得到； q' 为满足耦合条件的复光束参数。 q 的表达式为

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - i \frac{\lambda}{\pi \omega^2} \quad (6)$$

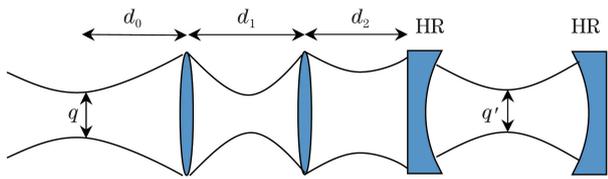


图4 激光模式匹配示意图

Fig. 4 Schematic of laser mode matching

根据光束空间传播的原理^[20]可知，激光从发射端到谐振腔的空间传输矩阵为

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{\text{lens}} \mathbf{M}_{\text{HR}} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}, \quad (7)$$

$$\mathbf{M}_{\text{lens}} = \begin{bmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & d_0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

$$\mathbf{M}_{\text{HR}} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{L}{2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{n_1 - n_2}{n_1 R_c} & \frac{n_2}{n_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_1}{n_2} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

式中： A 、 B 、 C 、 D 分别为传输矩阵的参数； \mathbf{M}_{lens} 和 \mathbf{M}_{HR} 分别为透镜部分和谐振腔部分的传输矩阵； f_1 和 f_2 为聚焦透镜的焦距； n_1 和 n_2 为介质折射率； R_c 为高反镜凹面的曲率。迭代计算 d_0 、 d_1 、 d_2 的大小，改变两个聚焦透镜的位置，使激光高斯参数满足耦合条件，此时

$$q' = \frac{Aq + B}{Cq + D} \quad (10)$$

通过光束质量分析仪测量得到入射激光束腰位置处初始高斯参数 ω_0 、 z_0 、 R_0 ，按照模式匹配迭代计算方法^[21]得到多组计算结果。综合考虑实际搭建条件后，选择 $d_1 = d_2 = 0.45$ m作为实验的最优解。

以理论计算结果为指导开展入射激光与光学谐振腔的耦合工作，经过模式匹配后系统的腔模透射信号如图5所示。实际上，激光在经过光学谐振腔后不可能完全不产生高阶横模，但通过模式匹配过程，可以将高阶横模的比例控制在很低的水平。设置较为合理的衰荡触发阈值可以避免高阶横模对衰荡时间测量的影响。

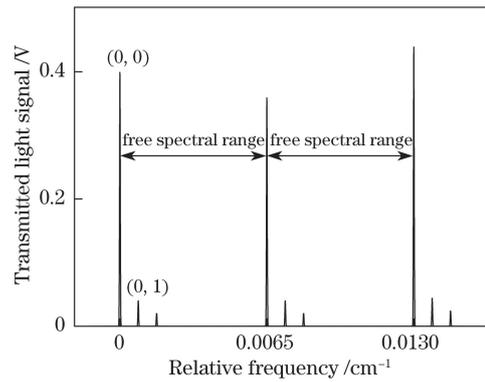


图5 腔模透射信号

Fig. 5 Transmitted cavity mode signal

4.2 实验系统的搭建

图6为CRDS测量系统示意图。系统主要由激光控制器(LDC501型)、DFB激光器(1531 nm, NLK1C5EAAA型)、AOM及驱动器(1300~1600 nm, MGAS80-A1型)、红外空间隔离器(OI-4-VLP型)、高反镜(镜面直径 $\varnothing = 12.70$ mm, 镜片厚度 $t = 6.35$ mm, $R > 99.996\%$, 140987型)构成的光学谐振腔，以及触发控制模块、光电探测器(APD110C/M型)、采集处理系统组成。触发控制模块采集探测器的电压，送出两路触发信号：一路用于控制AOM对光路实现开关；另一路用于触发数据采集系统。

设计实验气路用以实现腔体密封度检测以及待测气体抽放。气路设计如图7所示，对实验光腔的真空度进行测试，通过压力计与泵机配合进行多级抽气。实验所用抽气泵分为机械泵和分子泵两级，先使用机械泵将腔中压力快速抽至300 Pa左右；然后关闭机械泵，打开分子泵，将腔内压力缓慢抽至100 Pa以下；之后关闭角阀，记录压力计

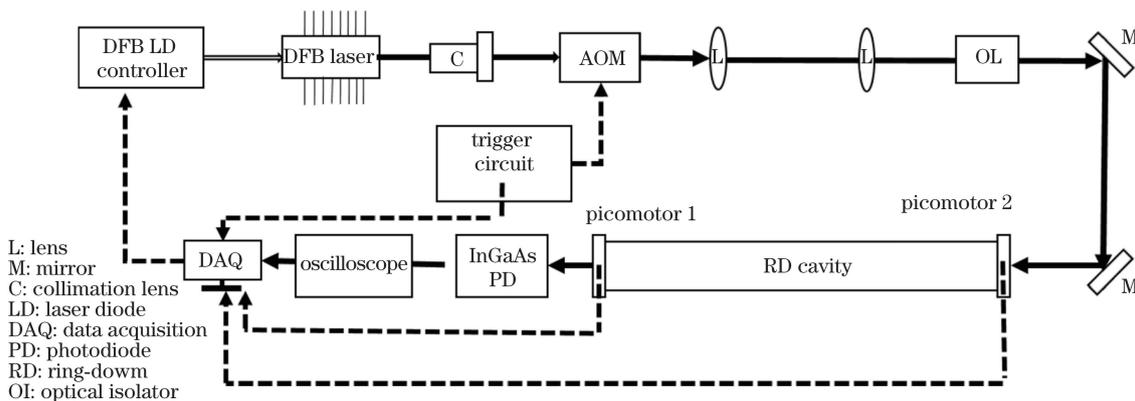


图 6 CRDS 实验系统示意图

Fig. 6 Schematic of CRDS experimental system

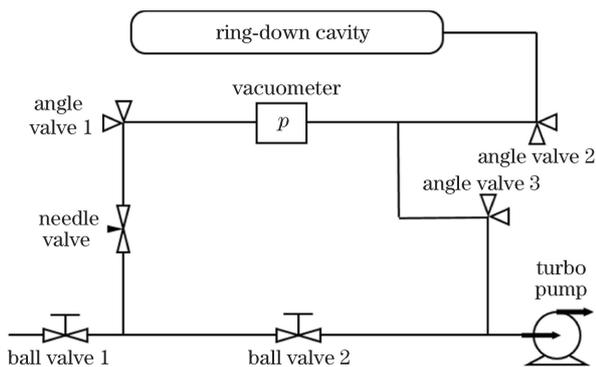


图 7 实验气路图

Fig. 7 Experimental gas path

示数。根据实验数据计算得到腔内漏气率保持在 2 Pa/h 左右,说明腔体的密封性完全可以达到实验要求。

进行浓度测量时,通过导管将待测气体接入气路,打开球阀 1 和角阀 1,关闭球阀 2 和角阀 3,通过针阀控制流量,将待测气体缓慢充入腔中,目的是避免引起模式信号的失调。待测气体充入完毕后,由于腔内气体介质的折射率发生了变化,模式信号会产生一定的漂移,因此需要再次细调腔前反射镜,使信号恢复。

5 实验测量与结果分析

5.1 高反镜反射率的标定

通过测量空腔的衰荡时间来计算所用高反镜的实际反射率,然后对 CRDS 系统的稳定性进行测量。配合使用机械泵和分子泵,将腔内压力抽至 100 Pa 以下,达到“空腔衰荡”的真空条件。激光控制器控制 DFB 激光器输出中心波数为 6521.97 cm^{-1} 的探测光,使用函数发生器 (DG1062 型) 输出频率为 100 Hz、幅度为 25 mV 的三角波扫描信号对 DFB 激光器进行调谐。输出激光经过 AOM 及模

式匹配光学元件后进入由两片高反射率平凹透镜 (140987 型) 构成的衰荡腔中进行耦合,透射光被光电探测器接收后转化为电信号,电信号通过 BNC (bayonet neill-concelman) 线传输,之后被高速数据采集卡 (PXIe-5170R 型) 以 1 MSa/s 的采样率采集。对采集到的衰荡信号进行指数衰减拟合后可以得到衰荡时间 τ 。对空腔状态下的衰荡时间进行 1000 次的采集测量,结果如图 8 及表 1 所示。

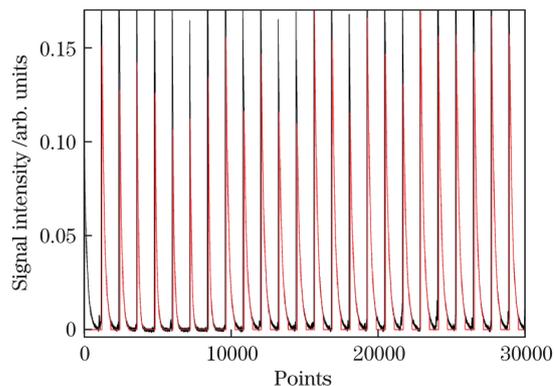


图 8 衰荡曲线的采集及拟合

Fig. 8 Acquisition and fitting of ring-down curve

表 1 采集测量 1000 次得到的空腔衰荡时间 t

Table 1 Cavity ring-down time obtained after acquisition and measurement for 1000 times

Mean value / μs	Maximum value / μs	Minimum value / μs	Standard deviation / μs
96.2640	98.3090	93.7180	0.6518

由表 1 可知,此实验系统的空腔衰荡时间稳定在 96.2640 μs 左右。根据(1)式,通过衰荡时间与高反镜反射率之间的关系可以反算出衰荡腔高反镜的实际反射率为 99.997%,与高反镜的标称反射率基本一致,证明了该测量系统具有良好的稳定性和可靠性。

5.2 激光波长的标定

为了保证激光器出光中心位于 6521.97 cm^{-1} 谱线附近,需要对激光中心频率与控制器设定温度之间的依赖关系进行精确标定。在激光器注入电流 (90 mA) 不变的前提下,通过 RS232 串口连接及 LabVIEW 程序控制,实现控制器温度在 $15 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的定步长扫描,从而得到 $6520 \sim 6530 \text{ cm}^{-1}$ 范围内空气中 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 的吸收光谱。如图 9 所示,将实验测量结果与相同条件下的 HITRAN16 数据库仿真结果进行对比,得到实验选定的 NH_3 吸收谱线所对应的控制器设定温度为 $32.58 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

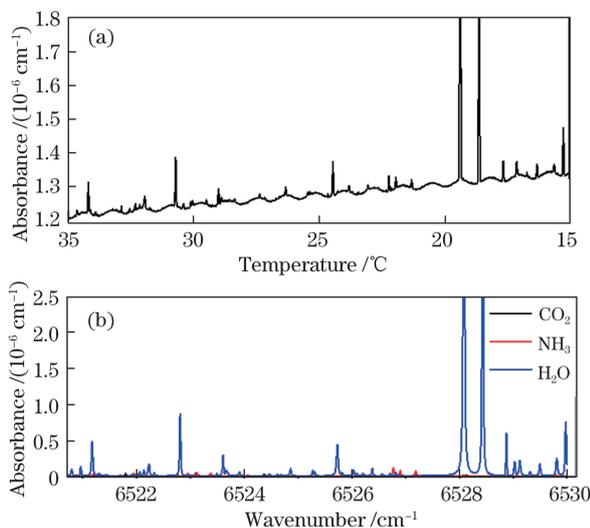


图 9 $6520 \sim 6530 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 NH_3 、 CO_2 及 H_2O 的吸收谱线 ($T = 300 \text{ K}$, $p = 9.5 \text{ kPa}$, $L = 1.6 \times 10^4 \text{ m}$)。

(a) 实验测量结果; (b) HITRAN 数据库仿真结果

Fig. 9 Absorption lines of NH_3 , CO_2 and H_2O in atmosphere in range of $6520 \sim 6530 \text{ cm}^{-1}$ ($T = 300 \text{ K}$, $p = 9.5 \text{ kPa}$, $L = 1.6 \times 10^4 \text{ m}$). (a) Experimental measurement data; (b) simulation results in HITRAN database

实验中需要对每个衰荡测量点的激光器注入电流与激光频率之间的对应关系进行精确确定,普通波长计的精度难以达到测量要求,因而采用以光腔自身作为标准具的方法实现激光频率的自标定。对于长度固定的激光衰荡腔,相邻透射峰频率之间的间距为一个自由光谱范围(由光腔的长度决定)。在本实验中,光腔的腔长为 77 cm ,因此可以得到自由光谱范围为 0.0065 cm^{-1} ,对应的激光控制器电流变化幅度为 0.193 mA 。通过以上方法可以实现对激光波长与控制器温度、电流之间对应关系的标定。从激光光谱扫描的结果来看,该方法的匹配误差小于 $1/2000$,每个测量点对应的激光波长都能很好地

匹配到衰荡光腔纵模频率上。

5.3 大气环境中 NH_3 浓度的测量

配合使用压力计与针阀向腔中充入待测空气,然后密封。测量环境温度为 300 K ,腔内压力为 9.5 kPa 。保持激光控制器的设定温度不变,通过 LabVIEW 程序使激光控制器电流以 0.193 mA 为步长进行扫描,每个电流点改变之后设置等待时间,这样既可保证激光器出光稳定,又可保证腔内的光强场有足够的光强建立时间。每个电流点进行多次衰荡触发。根据吸收谱线的宽度,一共测量了 55 个点的吸收系数,结果如图 10 所示。

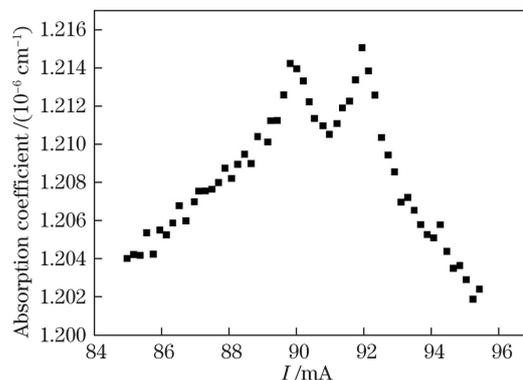


图 10 测量得到的 55 个采样点的吸收系数

Fig. 10 Absorption coefficient of 55 sampling points obtained by measurement

由于光腔自身存在标准具效应,且无法完全消除,因而在拟合吸光度曲线之前,需要采用将数据中基线部分进行拟合并扣除的方法对测量数据进行修正^[22]。扣除基线并转换电流频率关系后的结果如图 11 所示, 6521.97 cm^{-1} 处的 NH_3 吸收谱线相邻位置上存在一条中心波数为 6522.04 cm^{-1} 的 H_2O 吸收谱线,在进行 NH_3 吸光度曲线的拟合时,需要考虑这条 H_2O 吸收谱线的影响。采用 Voigt 线型多峰拟合的方法,对 6521.97 cm^{-1} NH_3 和 6522.04 cm^{-1} H_2O 这两条吸光度曲线同时进行拟合,拟合结果如图 12 所示。

由图 12 可知,采用 Voigt 多峰拟合的方法可以达到很高的拟合精度,拟合残差在 0.5% 以下。通过积分吸收面积反算浓度可以得到大气环境中 NH_3 的物质的量分数为 1.2×10^{-7} 。大气环境中 NH_3 的浓度极低,且浓度变化较大,而 CO_2 含量则相对稳定,因此选择中心波数为 6523.79 cm^{-1} 的 CO_2 吸收谱线,同时对大气环境中的 CO_2 浓度进行测量,以验证该测量系统及测量方法的准确性。不同条件下 NH_3 和 CO_2 的测量结果如表 2 所示。

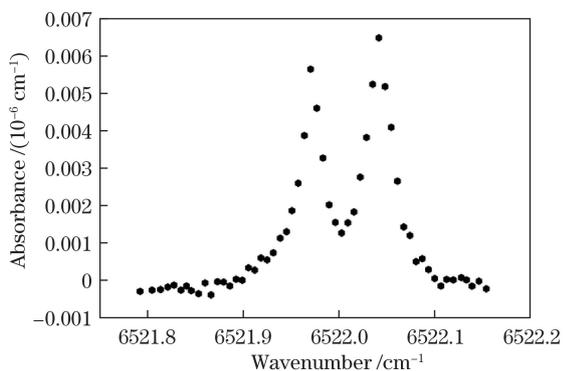


图 11 扣除基线后 6521.97 cm⁻¹ NH₃ 和 6522.04 cm⁻¹ H₂O 谱线的吸收结果

Fig. 11 Absorption results of 6521.97 cm⁻¹ NH₃ and 6522.04 cm⁻¹ H₂O spectral lines after baseline deduction

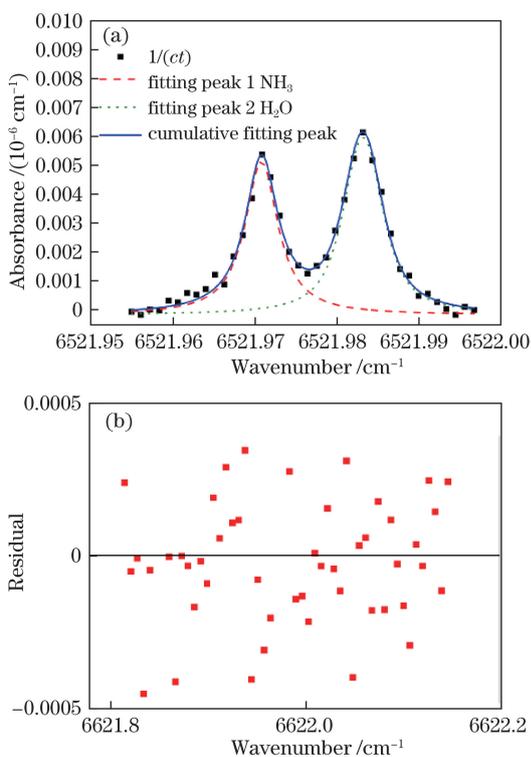


图 12 (a) NH₃ 和 H₂O 吸光度曲线的 Voigt 多峰拟合结果; (b) 拟合残差

Fig. 12 (a) Voigt multi-peak fitting results of NH₃ and H₂O absorbance; (b) fitting residual

表 2 不同条件下 NH₃ 和 CO₂ 浓度的测量结果

Table 2 Measurement results of NH₃ and CO₂ concentrations under different conditions

Test gas	Condition	Measured mole fraction	Sensitivity
NH ₃	indoor	2.0×10^{-7}	4.10×10^{-10}
NH ₃	outdoor	1.2×10^{-7}	3.90×10^{-10}
CO ₂	indoor	7.6×10^{-4}	2.39×10^{-6}
CO ₂	outdoor	3.9×10^{-4}	2.35×10^{-6}

根据温室气体监测报告^[23]可知,大气环境中 CO₂的实际含量相对比较稳定,物质的量分数维持在 4×10^{-4} ,实验测量结果与实际含量比较吻合,相对偏差为 -0.865%,验证了测量系统及测量方法的准确性。在实验室内,由于实验人员呼吸代谢,CO₂及 NH₃的浓度均较高,与测量结果趋势相一致,表明本实验中痕量 NH₃气体浓度测量的结果真实可靠。

通过 Allan 方差对系统探测灵敏度进行分析^[24]。通过电流步进方式对 6521.97 cm⁻¹ NH₃吸收谱线进行扫描,得到单周期 NH₃浓度测量结果,测量值的时间间隔为 0.6 s。对室外大气环境中的 NH₃浓度连续测量 400 s,结果如图 13(a)所示。根据图 13(b)所示的 Allan 方差曲线可知:当积分时间为 0.6 s 时,探测灵敏度为 9.4×10^{-9} ;当积分时间为 60 s 时,Allan 方差最小,此时系统的稳定性最高,探测灵敏度可达到 3.9×10^{-10} 。

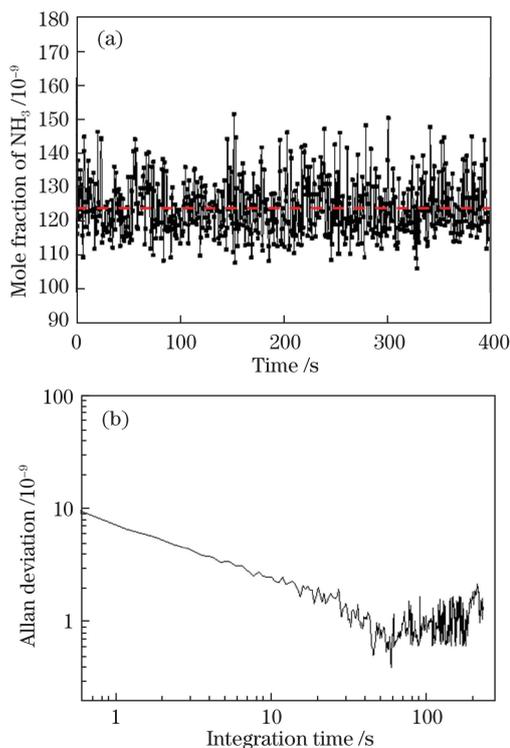


图 13 (a)在室外环境下连续测量 400 s 得到的 NH₃ 的浓度; (b) Allan 方差

Fig. 13 (a) NH₃ concentration obtained by a continuous measurement for 400 s in outdoor environment; (b) Allan deviation

6 结 论

针对大气环境中 H₂O、CO₂ 等干扰气体对 NH₃ 浓度测量的影响,选取中心波数为 6521.97 cm⁻¹ 的

吸收谱线进行实验。该谱线在低压条件下不受 CO₂ 气体的干扰, 且与 H₂O 的吸收谱线的交叠范围较小, 可通过多峰拟合的方法准确获得 NH₃ 光谱吸收率曲线。根据谱线筛选结果搭建了基于 DFB 激光器的 CRDS 测量装置, 并利用该装置在低压条件下对大气中的痕量 NH₃ 浓度进行了测量。结果表明: 该装置的探测灵敏度可达到 3.9×10^{-10} 。该测量系统具有成本较低、搭建方便、操作简单等优点, 并且可以实现在线自动化采集及数据处理, 可同时进行多种气体组分的测量, 具有广阔的应用前景。

致谢 衷心感谢中国科学技术大学胡水明教授对本文提供的指导和帮助!

参 考 文 献

- [1] Shadman S, Rose C, Yalin A P. Open-path cavity ring-down spectroscopy sensor for atmospheric ammonia[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(7): 1-9.
- [2] Feng Q L, Jiang M, Wang X F, *et al.* High sensitivity ammonia gas detection with hollow-core photonic bandgap fibers reference gas cavity[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(3): 0305001. 冯巧玲, 姜萌, 王学锋, 等. 基于空芯光子晶体光纤气体参考腔的高灵敏度氨气检测[J]. *中国激光*, 2016, 43(3): 0305001.
- [3] Breitenbach L P, Shelef M. Development of a method for the analysis of NO₂ and NH₃ by NO-measuring instruments[J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1973, 23(2): 128-131.
- [4] Lundsbergnielsen L, Hegelund F, Nicolaisen F M. Analysis of the high-resolution spectrum of ammonia (¹⁴NH₃) in the near-infrared region, 6400-6900 cm⁻¹ [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1993, 162(1): 230-245.
- [5] Webber M E. Diode laser measurements of NH₃ and CO₂ for combustion and bioreactor applications[D]. Palo Alto: Stanford University, 2001.
- [6] Webber M E, MacDonald T, Pushkarsky M B, *et al.* Agricultural ammonia sensor using diode lasers and photoacoustic spectroscopy[J]. *Measurement Science and Technology*, 2005, 16(8): 1547-1553.
- [7] Xu L, Liu J G, Gao M G, *et al.* Monitoring of atmospheric NH₃ in urban area using open path FTIR system[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2007, 2(1): 60-63. 徐亮, 刘建国, 高闾光, 等. 开放光程傅里叶变换红外光谱系统观测城市空气中的 NH₃ [J]. *大气与环境光学学报*, 2007, 2(1): 60-63.
- [8] Sun K, Khan A, Miller D J, *et al.* Open-path atmospheric N₂O, CO, and NH₃ measurements using quantum cascade laser spectroscopy[C]. American Geophysical Union, Fall Meeting, 2010: B13E-08.
- [9] Rao G. Method and apparatus for trace gas detection using off-axis cavity and multiple line integrated spectroscopy: US8149407[P]. 2012-08-16.
- [10] Martin N, Ferracci V, Cassidy N, *et al.* Cavity ring-down spectrometer (CRDS) development for ambient measurements of ammonia[C]. American Geophysical Union, Fall Meeting, 2015: A31F-08.
- [11] McHale L E, Hecobian A, Yalin A P. Open-path cavity ring-down spectroscopy for trace gas measurements in ambient air[J]. *Optics Express*, 2016, 24(5): 5523-5535.
- [12] Zhou S, Han Y L, Li B C. Trace moisture measurement with 5.2 μm quantum cascade laser based continuous-wave cavity ring-down spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(12): 3848-3852. 周胜, 韩艳玲, 李斌成. 5.2 μm量子级联激光器光腔衰荡光谱技术的痕量水汽检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(12): 3848-3852.
- [13] Chen X, Yang C G, Hu M, *et al.* High sensitivity measurement of NO, NO₂ and NH₃ using MIR-QCL and time division multiplexing WMS technology[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 101561: 101561J.
- [14] Wang D, Hu R Z, Xie P H, *et al.* Measurement of nitrogen pentoxide in nocturnal atmospheric based on cavity ring-down spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0901001. 王丹, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于腔衰荡光谱技术测量夜间大气中五氧化二氮[J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0901001.
- [15] Pan S Q, Chen Z M, Zhang J F, *et al.* Cavity ring down detection and calibration techniques for the measurement of aerosol extinction[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(2): 020102. 潘孙强, 陈哲敏, 张建锋, 等. 基于光腔衰荡光谱的大气气溶胶消光系数测量及校准技术研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(2): 020102.
- [16] Hu R Z, Wang D, Xie P H, *et al.* Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO₂ measurement[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0230006. 胡仁志, 王丹, 谢品华, 等. 二极管激光腔衰荡光谱技术测量大气 NO₂ [J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0230006.
- [17] Schilt S. Impact of water vapor on 1.51 μm ammonia absorption features used in trace gas sensing applications[J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(2): 349-359.

- [18] Chen J, Wu H, Liu A W, *et al.* Field measurement of NO_2 and RNO_2 by two-channel thermal dissociation cavity ring down spectrometer[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2017, 30(5): 493-498.
- [19] Jia M Y, Zhao G, Hou J J, *et al.* Research and data processing of double locked cavity ringdown absorption spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(12): 128701.
贾梦源, 赵刚, 侯佳佳, 等. 双重频率锁定的腔衰荡吸收光谱技术及信号处理 [J]. 物理学报, 2016, 65(12): 128701.
- [20] Chen B, Zhou Z Y, Kang P, *et al.* Trace carbon monoxide detection with a cavity ring-down spectrometer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(4): 971-974.
陈兵, 周泽义, 康鹏, 等. 光腔衰荡光谱方法探测痕量一氧化碳气体[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4): 971-974.
- [21] 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, 2016, 241: 152-160.
- [22] Martin N A, Ferracci V, Cassidy N, *et al.* The application of a cavity ring-down spectrometer to measurements of ambient ammonia using traceable primary standard gas mixtures[J]. Applied Physics B, 2016, 122(8): 219.
- [23] Butler J H, Montzka S A, Conway T J, *et al.* The NOAA annual greenhouse gas index (AGGI): 2017 update[J]. Egu General Assembly, 2017: 11353.
- [24] Czerwinski F, Richardson A C, Oddershede L B. Quantifying noise in optical tweezers by Allan variance[J]. Optics Express, 2009, 17(15): 13255-13269.