

doi:10.3788/gzxb20154412.1201001

腔增强吸收光谱技术中镜片反射率的标定

段俊, 秦敏, 卢雪, 沈兰兰, 方武, 谢品华, 刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥, 230031)

摘 要: 为确定光学腔内高反射率镜片的反射率随波长的变化, 分别采用不同气体瑞利散射的差异性和已知浓度的吸收气体对同一对高反射率镜片的反射率随波长变化曲线进行标定. 结果表明: 高反射率镜片在 359~380 nm 光谱区间内反射率曲线为 0.99962~0.99990, 两种方法标定结果的相关系数达到 0.998, 具有较高的一致性. 用腔增强吸收光谱实验装置与商用氮氧化物分析仪同时对实际大气 NO₂ 进行测量, 验证了镜片反射率标定的准确性.

关键词: 腔增强吸收光谱; 镜片反射率; 标定方法; 瑞利散射; NO₂

中图分类号: O433

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)12-1201001-4

Calibration of Mirror Reflectivity for Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

DUAN Jun, QIN Min, LU Xue, SHEN Lan-lan, FANG Wu, XIE Pin-hua, LIU Wen-qing
(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Key Laboratory of Environmental Optics and Technology,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: To calibrated the reflectivity of the mirrors in optical cavity, two methods of the calibration of mirror reflectivity, which are through a known concentration of an absorber and the difference of Rayleigh scattering, respectively, were introduced and compared. The reflectivity of the same pair of the highly reflecting mirrors were calibrated by these two methods. The reflectivity of the highly reflecting mirrors are both 0.99962 to 0.99990 between the spectrum range of 359~380 nm, the linear correlation is 0.998, the results showed the good correlation. The atmospheric NO₂ concentrations were simultaneously measured by the cavity enhanced absorption spectroscopy instrument and a commercial nitrogen-oxide analyzer to verify the accurate of calibration of the mirror reflectivity.

Key words: Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS); Mirror reflectivity; Calibration method; Rayleigh scattering; NO₂

OCIS Codes: 010.1290; 010.1120; 300.1030

0 引言

腔增强吸收光谱技术(Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS)最初由 Engeln 等人^[1]在腔衰荡光谱技术基础上提出,经十余年的发展,已成功用于多种大气痕量气体的高灵敏度测量^[2-5],如 NO₂、NO₃、N₂O₅、HONO、O₃、I₂、IO、CHOCHO 等.腔增强吸收光谱技术使用两端固定高反射率镜片的光学腔,通过增加光在腔内的反射次数来提高有效光程,例如使用 1 m 长的光学腔,有效光程可达到几 km 甚至十几 km,从而实现高灵敏度等特点.

腔增强吸收光谱是一种相对测量方法,要从测量谱中反演出被测气体的浓度,必须首先标定所采用高反射率镜片的反射率随波长变化曲线^[6],而镜片反射率的标定误差决定最终的测量误差.目前,镜片反射率的标定法主要包括:1)采用腔衰荡光谱技术,通过测量空腔的衰荡时间来标定镜片反射率;2)采用相移腔衰荡光谱技术,通过测量调制光源的相位转移来标定镜片反射率;3)采用已知损耗的光学基片来标定镜片反射率;4)采样浓度已知的吸收气体标定镜片反射率;5)利用不同气体分子的瑞利散射的差异性标定镜片反射率.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61275151)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(Nos. XDB05040200, XDB05010500)和国家高技术研究发展计划(No. 2014AA06A508)资助

第一作者: 段俊(1988—),男,博士研究生,主要研究方向为腔增强吸收光谱技术. Email: jduan@aiofm.ac.cn

导师(通讯作者): 秦敏(1976—),女,副研究员,博士,主要研究方向为大气痕量气体的光谱学方法探测及相关气体的城市大气化学. Email: mqin@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2015-07-21; **录用日期:** 2015-10-13

<http://www.photon.ac.cn>

腔衰荡光谱技术标定镜片反射率法是通过测量脉冲信号在空腔的衰荡时间来确定该波长处的镜片反射率,由于腔增强吸收光谱技术中需要标定整个测量波段的镜片反射率随波长变化曲线,因此需要对腔衰荡光谱技术所使用的光源进行波长扫描.此外,腔衰荡光谱技术通常使用激光光源,其准直性好,几何损耗明显小于腔增强吸收光谱实际测量时使用的非相干光源,导致标定的镜片反射率相应偏高,因此实际腔增强吸收光谱测量中较少采用腔衰荡技术标定镜片反射率.相移腔衰荡光谱技术标定镜片反射率法是通过腔增强吸收光谱所使用的光源进行调制,测定在腔内相位转移来标定镜片反射率,由于镜片反射率的标定和腔增强吸收光谱实际测量的光路并没有发生改变,其光源几何损耗变化几乎可以消除,但需要在原有腔增强吸收光谱系统上增加额外开关电路、调制电路、单色仪和额外探测器等来进行相移的测量^[7],结构相对复杂.而已知损耗的光学基片由于不易放入闭合腔,使用光学基片来标定镜片反射率的方法多用于开放光路腔增强吸收光谱技术.

目前国内外腔增强吸收光谱研究中最常用的两种镜片反射率标定方法为:采用不同气体瑞利散射的差异性和采用已知浓度的吸收气体标定镜片反射率.本文对比分析了这两种方法,并采用这两种方法对同一对高反射率镜片的反射率随波长变化曲线进行标定.

1 腔增强吸收光谱测量原理和实验装置

1.1 腔增强吸收光谱测量原理

腔增强吸收光谱技术基于朗伯比尔吸收定律,通过测量光源信号经光学腔内有无气体吸收的光辐射变化和准确的镜面反射率曲线计算待测气体的浓度^[8].考虑腔内气体散射后,腔内气体总的消光系数 $\alpha(\lambda)$ 为

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{1-R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \right) \cdot \frac{I_0(\lambda) - I(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (1)$$

式中, $R(\lambda)$ 为高反射率镜片的镜片反射率随波长变化, $I_0(\lambda)$ 和 $I(\lambda)$ 分别代表腔内不含待测气体和通入待测气体时的光强, d 为有效腔长, $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 为气体的瑞利散射系数.

通过测量镜片反射率随波长变化、有效腔长、光学腔内有无气体吸收的光辐射变化可得到总的消光系数 $\alpha(\lambda)$,最后将 $\alpha(\lambda)$ 与待测气体吸收截面进行最小二乘拟合可以计算出待测气体的浓度.

1.2 腔增强吸收光谱实验装置

实验使用的腔增强吸收光谱装置的光谱范围为359~380 nm,可用于大气亚硝酸(HONO)和二氧化氮(NO_2)的高灵敏度测量,结构图见1,该系统主要包括LED光源、透镜、光学反射腔、滤光片、光谱仪、探测器和计算机等.LED光源(365 nm, LZ1-00UV00,

Ledengin)发出的光通过透镜($f=60$ mm, Edmund)准直进入光学腔,在两片高反射率镜片(CRD Optics)之间来回反射,最后出射光通过滤光片(BG3, Newport)和另一片透镜($f=60$ mm, Edmund)耦合进入光纤(直径600 μm , Ocean Optics),传输至光谱仪(QE65000, Ocean Optics)进行光谱采集.为了提高LED光源的稳定性,使用温控装置控制LED光源稳定于 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.滤光片用于减少反演波段以外杂散光对测量结果的影响.为了减少痕量气体的吸附问题,采样管和光学腔均使用进口可溶性聚四氟乙烯(Polyfluoroalkoxy, PFA)材质(Swagelok).

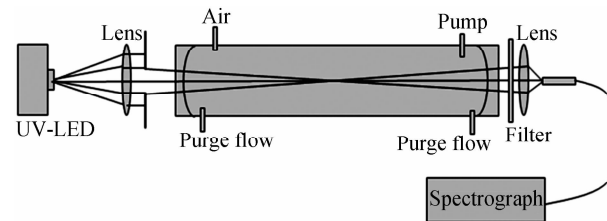


图1 腔增强吸收光谱实验装置的结构
Fig.1 Schematic of the CEAS instrument

2 实验结果与讨论

2.1 利用已知浓度的吸收气体标定镜片反射率

根据式(1),可以反演出腔内吸收气体浓度.对式(1)变形,已知被测吸收气体的准确浓度,即可通过测量其吸收光谱来计算光学腔的镜片反射率^[2,9].镜片反射率 $R(\lambda)$ 为

$$R(\lambda) = 1 - d \cdot \left(\sigma(\lambda) \cdot c \cdot \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda) - I(\lambda)} - \alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \right) \quad (2)$$

式中, $I_0(\lambda)$ 和 $I(\lambda)$ 分别代表腔内不含吸收气体和充入吸收气体时的光强, d 为有效腔长, $\sigma(\lambda)$ 为吸收气体的吸收截面, c 为吸收气体浓度, $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 为气体的瑞利散射系数,由于待测气体中的痕量气体浓度很低,可认为待测气体与背景气体的瑞利散射系统基本一致,瑞利散射系数参考文献[10].

由于 NO_2 在腔增强吸收光谱的光谱范围内连续吸收,可用于镜片反射率的标定.但测试发现,由于 NO_2 气体具有较强的吸附性,低浓度的瓶装 NO_2 标准气体浓度并不稳定.而NO标准气体浓度相对稳定,故采用瓶装NO标准气体与过量 O_3 反应生成 NO_2 ,并通过氮氧化物分析仪(Thermo 42i)确定 NO_2 的准确浓度,再用于镜片反射率的标定.

进行镜片反射率标定时,首先将高纯氮气(99.9999%)通入腔内,测量腔内不含吸收气体的原始灯谱 $I_0(\lambda)$,其次,通入已知浓度($147.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的 NO_2 标准气体,等光谱稳定后测量 NO_2 的吸收光谱 $I_{\text{no}_2}(\lambda)$,通过式(2)计算镜片反射率随波长变化曲线 $R(\lambda)$,结果如图2.

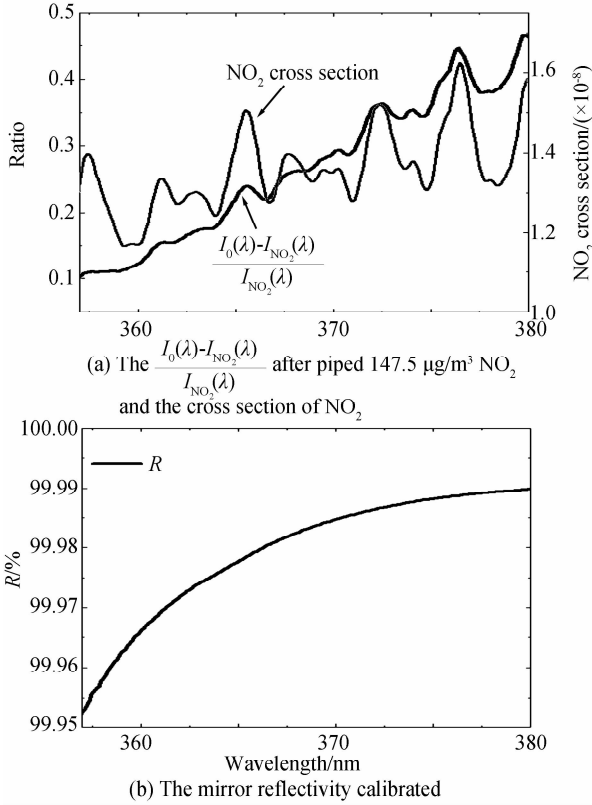


图2 通过已知气体吸收标定镜片反射率
Fig.2 Calibration of mirror reflectivity through a known concentration of an absorber

2.2 利用瑞利散射的差异性标定镜片反射率

Brown 等人^[11]研究了光学腔输出光强与气体消光的关系,而 Washenfelder 等人^[6]进一步推导出采用不同气体分子的瑞利散射差异性标定镜片反射率的方法,具体推导过程参见文献[6]附录 A. 式(3)为使用氦气和氮气(也可使用二氧化碳和氮气进行计算)的瑞利散射差异性标定镜片反射率随波长变化曲线 $R(\lambda)$ 的表达式.

$$R(\lambda) = 1 - \frac{I_{N_2}(\lambda)}{I_{He}(\lambda)} \cdot \alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda) \cdot d - \frac{I_{He}(\lambda)}{I_{N_2}(\lambda)} \cdot \alpha_{Ray}^{He}(\lambda) \cdot d \quad (3)$$

式中 $I_{He}(\lambda)$ 和 $I_{N_2}(\lambda)$ 分别为腔内充满氦气和氮气后的光谱强度, $\alpha_{Ray}^{He}(\lambda)$ 和 $\alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda)$ 分别为氦气和氮气的瑞利

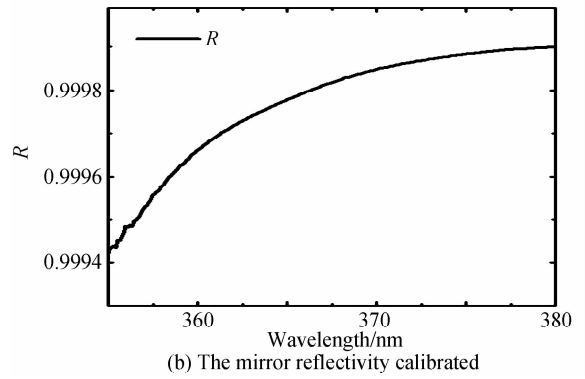
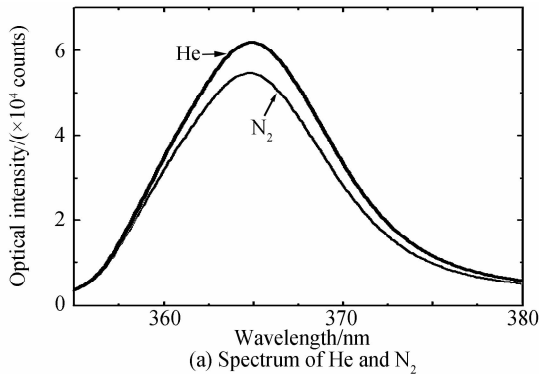


图3 通过氮气和氦气瑞利散射的差异性标定镜片反射率
Fig.3 Calibration of mirror reflectivity through the difference of Rayleigh scattering(He and N₂)
散射系数, d 为有效腔长.

进行镜片反射率标定时,分别将高纯氦气(99.9999%)和氮气(99.9999%)依次通入腔内,待光谱稳定后分别记录相应的光谱强度 $I_{He}(\lambda)$ 和 $I_{N_2}(\lambda)$, He 和 N₂ 的瑞利散射系数可参考文献[10],根据式(3)计算出镜片反射率随波长变化曲线 $R(\lambda)$,结果如图 3.

2.3 两种标定镜片反射率方法的对比

如图 4(a),在 359~380 nm 光谱区间内两种方法标定的高反射率镜片的反射率为 0.99962~0.99990,将两组结果做线性拟合,相关系数(R^2)达到 0.998,如图 4(b),表明这两种方法标定镜片反射率的结果具有很好的 consistency.

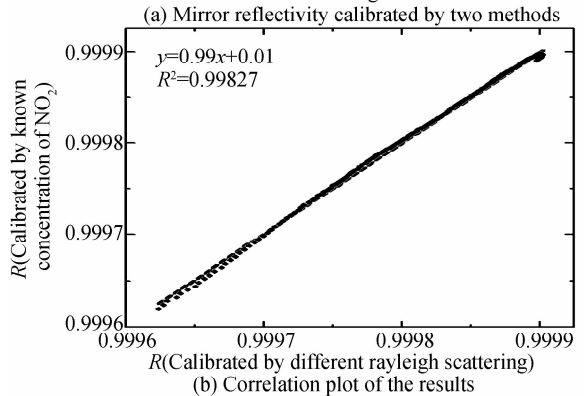
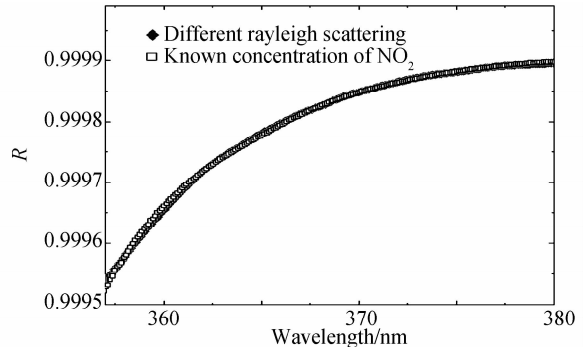


图4 两种镜片反射率方法的对比
Fig.4 The comparison of the two methods of mirror reflectivity calibration

两种方法镜片反射率标定结果基本一致.而在实际外场测量中,采用两种气体的瑞利散射差异性来标定镜片反射率更加方便快捷,因为高纯度($>99.999\%$)的氦气和氮气相对容易获得,且仅需少量气体即可完成镜片反射率的标定,这种镜片反射率的标定方法简单且适用于紫外和可见任何波段,而目前市场上能购买到的瓶装 NO_2 标准气体浓度较高($>10 \text{ mg/m}^3$),且由于 NO_2 较强的吸附性,钢瓶内直接输出的 NO_2 标准气浓度并不精确、稳定,会对标定镜片反射率的准确性产生一定影响,但若测量波段内有 O_2 - O_2 的吸收,可首先使用 NO_2 的吸收谱线标定镜片的相对反射率曲线,再通入高纯氧气,测量 O_2 - O_2 的吸收来进一步确定镜片反射率^[12].

2.4 实际大气二氧化氮的测量

使用腔增强吸收光谱实验装置和商用氮氧化物分析仪(Thermo 42i)同时对大气中二氧化氮进行测量,其中腔增强吸收光谱的镜片反射率采用本文的标定结果,带入式(1)进行实际大气 NO_2 浓度的反演.两套装置测量的 NO_2 浓度日变化如图 5(a),将两组数据做线性拟合,两套装置的测量结果相关系数(R^2)达到 0.989,表明测量结果具有很好的一致性,同时也验证了本文使用的两种镜片反射率标定方法均具有很高的准确性.

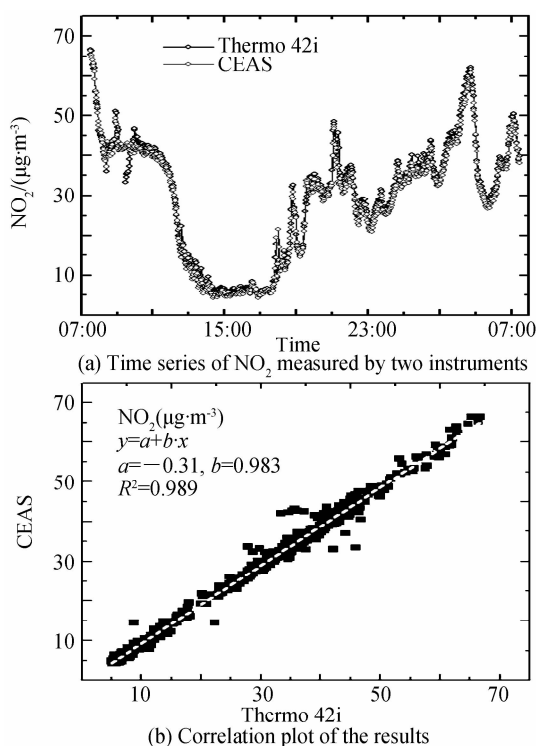


图 5 实际大气 NO_2 测量的对比

Fig. 5 Comparison of the measurements of atmospheric NO_2

3 结论

本文介绍了腔增强吸收光谱技术中最常用的两种镜片反射率的标定方法:采用不同气体瑞利散射消光的差异性来标定镜片反射率和采用已知浓度的气体吸收来标定镜片反射率,并使用这两种标定方法对同一对高反射率镜片的反射率随波长变化进行了标定,两种方法的标定结果具有很好的一致性,最后通过腔增强吸收光谱装置与氮氧化物分析仪同时对实际大气二氧化氮进行测量来验证镜片反射率标定的准确性.

致谢

感谢北京大学环境科学与工程学院对实验提供的帮助和支持.

参考文献

- [1] ENGELN R, BERDEN G, PEETERS R, *et al.* Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, **69** (11): 3763-3769.
- [2] LANGRIDGE J M, BALL S M, JONES R L. A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO_2 using light emitting diodes[J]. *Analyst*, 2006, **131**(8): 916-922.
- [3] VAUGHAN S, GHERMAN T, RUTH A A, *et al.* Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy of the marine boundary layer species I2, IO and OIO[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10** (30): 4471-7.
- [4] HOCH D J, BUXMANN J, SIHLER H, *et al.* An instrument for measurements of BrO with LED-based Cavity-enhanced differential optical absorption spectroscopy[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, **7**(1): 199-214.
- [5] WU T, CHEN W, FERTEIN E, *et al.* Development of an open-path incoherent broadband cavity-enhanced spectroscopy based instrument for simultaneous measurement of HONO and NO_2 in ambient air[J]. *Applied Physics B*, 2011, **106**(2): 501-509.
- [6] WASHENFELDER R A, LANGFORD A O, FUCHS H, *et al.* Measurement of glyoxal using an incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(24): 7779-7793.
- [7] LANGRIDGE J M, BALL S M, SHILLINGS A J, *et al.* A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, **79**(12): 123110.
- [8] FIEDLER S E, HESE A, RUTH A A. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **371**(3): 284-294.
- [9] GHERMAN T, VENABLES D S, VAUGHAN S, *et al.* Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO_2 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(3): 890-895.
- [10] SHARDANAND S, RAO A D P. Absolute Rayleigh scattering cross sections of gases and freons of stratospheric interest in the visible and ultraviolet regions [M]. NASA Technical Note, 1977.
- [11] BROWN S S, RAVISHANKARA A R, STARK H. Simultaneous kinetics and ring-down: 65 rate coefficients from single cavity loss temporal profiles[J]. *Journal of Chemical Physics A*, 2000, **104**(30): 7044-7052.
- [12] WU T, ZHA Q, CHEN W, *et al.* Development and deployment of a cavity enhanced UV-LED spectrometer for measurements of atmospheric HONO and NO_2 in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **95**(0): 544-55.