

200~400 nm 短波紫外光谱辐射照度国家基准装置的研究与建立

代彩红, 吴志峰, 王彦飞, 李 玲

中国计量科学研究院光学与激光计量科学研究所, 北京 100029

摘 要 针对我国短波紫外光谱辐射照度测量能力缺失的问题, 基于高温黑体辐射源, 2017年中国计量科学研究院 NIM 自主研制了 200~400 nm 光谱辐射照度国家基准装置。组建氙灯副基准灯组, 实现基准量值的独立复现、保存和传递。在国内形成了以氙灯为传递标准的光谱辐射照度计量基标准和量传体系, 为各应用领域提供最高溯源标准。针对基准系统中温度测量、带宽、信噪比、荧光等主要误差源, 逐一突破关键测量技术, 提升基准的测量准确度: 将高温黑体的温度测量直接溯源至铂-碳 Pt-C 和铼-碳 Re-C 固定点黑体, 采用钨-碳 WC-C 高温共晶点测温技术进行验证, 在 3 021 K 固定点与俄罗斯计量院 VNIIOFI 的偏差仅 0.07 K, 将 200 nm 的测量不确定度减小 0.2%; 针对黑体和氙灯光谱形状显著差异导致的光谱带宽误差, 提出基于微分求积的七点带宽修正法, 在 200 nm, 误差减小 0.86%; 提出绝对和相对互补型测量原理, 将 200 nm 的测量重复性误差减小约 20 倍; 采用选择性滤波技术, 成功消除系统内荧光对测量结果的影响。3 021 K 时黑体温度的测量不确定 0.64 K, 腔底不均匀性小于 0.17 K, 测量期间黑体温度漂移小于 0.2 K, 双光栅单色仪的波长误差不超过 ± 0.01 nm。氙灯副基准的标准测量不确定度为: 200~250 nm, $U_{\text{rel}}=4.0\% \sim 1.3\%$; 250~330 nm, $U_{\text{rel}}=1.3\% \sim 1.2\%$; 330~400 nm, $U_{\text{rel}}=1.2\% \sim 1.9\%$, 整体技术指标达到国际先进水平。研究成果填补了 200~400 nm 基于氙灯的光谱辐射照度国家基准的空白, 使我国具备能力参加国际计量局组织的 CCPR-K1. b 国际关键比对, 与传统以卤钨灯为传递标准的光谱辐射照度国家基准实现了有效衔接。在 250~400 nm 重合波段, 两种传递标准量值的平均相对偏差为 0.39%, 在声称的不确定度范围内一致。

关键词 氙灯; 光谱辐射照度; 高温黑体; 国家基准; 测量不确定度

中图分类号: O432.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2640-05

引 言

光谱辐射照度被国际计量局确定为六项光度辐射度国际关键比对参数之一, 包含两项比对内容: 以卤钨灯为传递标准的 250~2 500 nm 光谱辐射照度比对 CCPR-K1. a、以氙灯为传递标准的 200~350 nm 光谱辐射照度比对 CCPR-K1. b。250~2 500 nm 基于卤钨灯的光谱辐射照度国家基准装置始建于 1975 年, 为应对气候变化、辐射遥感、航空航天、海洋水色、材料老化、光辐射安全等领域提供了最高量值溯源标准^[1-3]。中国计量科学研究院代表我国三次参加 CCPR-K1. a 比对, 取得了量值的国际等效^[4-5]。但在 200~350 nm 短波紫外波段, 我国没有建立基于氙灯的光谱辐射照度基准装置, 无能力参加 CCPR-K1. b 国际关键比对。

紫外遥感、天基紫外预警、导弹尾焰探测、光生物安全、紫外固化等应用领域对 200~400 nm 的光谱辐射照度提出了计量新需求。此外, 随着紫外光谱仪在各行业的广泛应用, 传统的卤钨灯标准光源在紫外波段信号弱, 定标不确定度大。急需寻找一种在紫外波段信号强、稳定性好、光谱分布连续的替代光源。经过挑选老化后的氙灯符合上述计量性能要求, 被国际计量部门选作短波紫外光谱辐射照度传递标准光源^[6-7]。

为满足上述计量需求, 基于高温黑体辐射源 BB3500M, 2017年中国计量科学研究院自行研究并建立了 200~400 nm 光谱辐射照度国家基准装置, 以 30 W 稳定的氙灯作为量值保存和传递的标准光源, 完成副基准灯组量值的复现, 填补了我国短波紫外光谱辐射照度计量能力的空白。

收稿日期: 2018-07-13, 修订日期: 2018-11-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFF0200304), 国家质检总局能力提升专项(AJG1503)资助

作者简介: 代彩红, 女, 1974年生, 中国计量科学研究院光学与激光计量科学研究所研究员 e-mail: daicaihong@nim.ac.cn

1 短波紫外光谱辐射照度国家基准装置及量值复现原理

短波紫外光谱辐射照度国家基准主要由高温黑体辐射

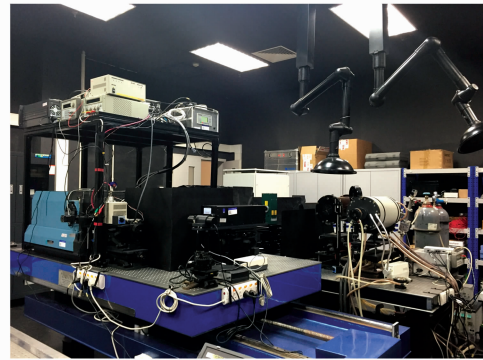
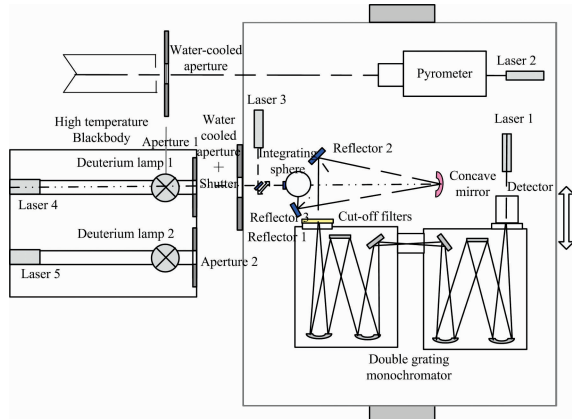


图 1 短波紫外光谱辐射照度国家基准装置的原理示意图和照片

Fig. 1 Schematic and photo of the primary standard facility of spectral irradiance in short ultraviolet wavelength region

来自高温黑体腔底的等温辐射以限定的视场角投射至积分球型入射光学系统, 成像系统以 1:1 倍率成像至单色仪入射狭缝。经双光栅单色仪分光, 紫外探测器探测得到黑体的光辐射信号 $V_{\lambda, B}$ 。准确测量高温黑体的温度 T , 由装置中黑体辐射腔的尺寸、水冷光阑的面积和位置、漫射系统入射口的尺寸及位置, 根据同轴圆形光阑之间的光辐射传输理论, 计算光路的几何因子 $G^{[8]}$

$$G = \frac{2r_1^2}{(r_1^2 + r_2^2 + d^2) + \sqrt{(r_1^2 + r_2^2 + d^2)^2 - 4r_1^2 r_2^2}} \quad (1)$$

式中: r_1 为黑体前面精密水冷光阑的半径; r_2 为积分球入射光学系统的开口半径; d 为水冷光阑至积分球入射光学系统开口之间的距离。

基准装置中, $r_1 = 4.26625 \text{ mm}$, $r_2 = 12.00 \text{ mm}$, $d = 622.00 \text{ mm}$, 则根据式(1)计算出几何因子 $G = 9.8588 \times 10^{-5}$ 。根据普朗克公式计算黑体的光谱辐射照度 $E_{\lambda, B}$,

$$E_{\lambda, B} = \epsilon_{\lambda} G C_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{C_2/\lambda T} - 1} \quad (2)$$

式中: $E_{\lambda, B}$ 为黑体的光谱辐射照度; ϵ_{λ} 为黑体的发射率; G 为光路的几何因子; λ 为空气中的波长; T 为黑体腔底的温度; $C_1 = 2\pi h c_0^3 = 3.7418 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$, 第一辐射常数; $C_2 = hc_0/k = 1.4388 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$, 第二辐射常数; h 为普朗克常数 ($6.62616 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$); c_0 为真空中光速; k 为玻尔兹曼常数 ($1.380622 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)。

计算光谱比较测量装置的光谱响应度 R_{λ} ,

$$R_{\lambda} = V_{\lambda, B} / E_{\lambda, B} \quad (3)$$

移动实验平台, 使氙灯位于测量系统的光轴上, 测量氙灯的光辐射信号 $V_{\lambda, L}$, 根据式(4)计算氙灯的光谱辐射照度 $E_{\lambda, L}$ 。采用同样的方法复现一组氙灯的量值, 组成副基准灯组, 实现光谱辐射照度基准量值的保存和传递。

源、温度反馈系统及供电电源、温度测量装置、入射光学系统、光谱辐射分光系统、光谱比较测量系统、氙灯位置调整平台及供电电源、信号采集与控制系统等组成。基准的复现原理示意图和照片见图 1。

$$E_{\lambda, L} = V_{\lambda, L} / R_{\lambda} = V_{\lambda, L} E_{\lambda, B} / V_{\lambda, B} \quad (4)$$

黑体辐射源 BB3500M 的最高工作温度 3 500 K, 发射率优于 0.999, 最大工作电流和电压是 800 A 和 30 V。辐射腔体由 48 个高温热解石墨环组成, 采用锯齿型腔底结构, 确保良好的温度稳定性和均匀性。3 016 K 时, 温度最大漂移为 $0.59 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ 。2 748 和 2 922 K 时, 腔底的最大温差分别为 0.10 和 0.17 K。

采用 M207D 型双光栅单色仪作为分光设备, 焦距 0.67 m, 光栅尺寸 110 mm × 110 mm。用低压汞灯校准单色仪的波长, 采用三阶多项式进行波长误差的曲线拟合, 得到任意波长的修正值。在 200~400 nm 波长范围, 波长误差不超过 $\pm 0.01 \text{ nm}$ 。

黑体出口前设置一个已知面积的精密水冷光阑, 通过光路设计, 确保进入入射光学系统的光辐射全部为来自黑体腔底的等温辐射。采用光电高温计测量黑体温度, 量值溯源至 Pt-C(2 011.05 K) 和 Re-C(2 746.97 K) 高温共晶点黑体。采用精密千分尺测量水冷光阑至入射光学系统的距离。光谱辐射比较测量系统的光信号采用低噪声光电倍增管接收, 通过 I-V 转换由七位半数字电压表显示。水冷光阑面积、距离、电压和电阻的测量标准不确定度分别为 0.003 m², 0.3%, 0.011% 和 $1.1 \times 10^{-5} \Omega$, 量值分别溯源至中国计量科学研究所的面积、长度、电压和电阻计量基准。基准量值的溯源框图见图 2。

2 短波紫外光谱辐射照度副基准灯组的组建

一组稳定的 30 W 氙灯用于保存和传递短波紫外光谱辐射照度的量值, 由氙灯灯室、供电电源、监测探测器、调整靶标组成。工作在恒流模式, 电流为 $(300 \pm 3) \text{ mA}$ 。标准氙灯

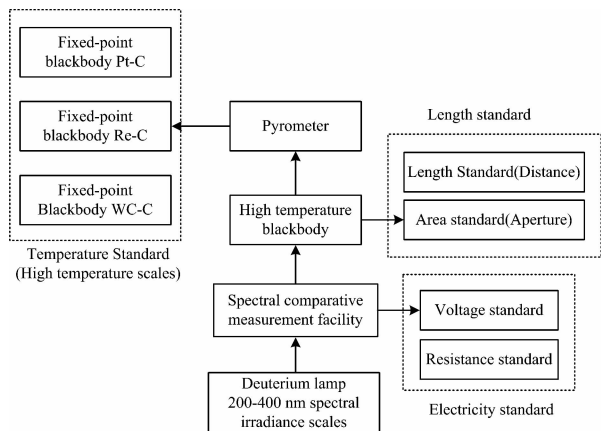


图 2 氙灯的光谱辐射照度基准量溯源图

Fig. 2 Traceability of spectral irradiance based on deuterium lamps

在使用前必须进行老化, 以确保稳定的光辐射输出。老化时间应不少于 100 h, 采用 Si-C 探测器实时监测氙灯的光辐射输出。氙灯在开启 30 min 后光辐射趋于稳定。老化后的氙灯

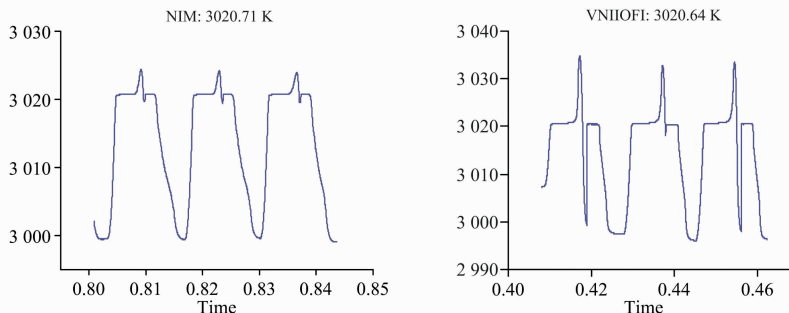


图 3 WC-C 高温固定点辐射腔、VNIIOFI 和 NIM 测量的固定点温度

Fig. 3 WC-C fixed-point temperature cavity and the measured values of VNIIOFI and NIM

采用黑体标定时, 每次测量时间为 30 min, 期间黑体温度变化小于 0.2 K。为进一步消除测量期间的温度漂移, 实验前后分别测量黑体温度。设定实验开始和结束的时间分别为 t_1 和 t_2 , 黑体的温度为 T_1 和 T_2 。根据黑体温度反馈系统记载的温度相对变化曲线 $T(t)$, 对测量期间的温度漂移进行精确修正, 修正因子 K 为

$$K = \frac{T_1}{T(t_1)} + \frac{T_2}{T(t_2)} \quad (5)$$

得到实验过程中任意时刻 t 黑体温度消除温度漂移误差的绝对值 $T'(t)$ 。

$$T'(t) = T(t)K = T(t) \frac{T_1}{T(t_1)} + \frac{T_2}{T(t_2)} \quad (6)$$

3.2 互补型入射光学系统的研制

采用绝对和相对型入射光学系统相结合的设计原理, 绝对型入射光学系统由聚四氟乙烯粉末压制的积分球、凹面镜和两个平面镜组成。积分球接收来自黑体腔底的辐射, 成像

在开启 45 min 后的光辐射漂移小于 $0.1\% \cdot \text{h}^{-1}$ 。

标准氙灯的稳定时间应大于 45 min。每次测量前后, 采用 Si-C 监测探测器测量在 280 nm 光辐射变化, 防止测量期间氙灯的突变。

3 技术关键和创新点

3.1 高温固定点测温技术与测量期间温度漂移的修正

当黑体温度超过 3 100 K 时, 由于 C_2 , CN 和 C_2N_2 等气体的影响, 在 2 09.31, 210.74, 360 和 385 nm 等波长有较强的吸收峰^[9]。为了避开吸收峰, 将黑体的工作温度设定在 3 000~3 100 K。采用熔点温度为 3 021 K 的 WC-C 高温固定点辐射腔^[10]对温度测量进行验证, 温度测量不确定度由 0.90 K 减小为 0.64 K, 200 nm 的光谱辐射照度测量不确定度减小 0.2%。

2015 年组织 NIM 和全俄光物理测量研究院 VNIIOFI 固定点温度比对。在 3 021 K, NIM 的熔点复现温度为 3 020.71 K, VNIIOFI 的复现温度为 3 020.64 K。两院固定点温度复现的一致性很好, 偏差为 0.07 K(图 3)。

系统将积分球矩形出口的辐射亮度 1:1 成像至单色仪入射狭缝。相对型入射光学系统采用由聚四氟乙烯粉末压制的椭圆型漫射板接收黑体辐射, 提升黑体辐射的利用效率。在 200~280 nm, 采用漫射板系统进行相对测量, 在 220~400 nm, 采用积分球系统进行绝对测量。在重合波段 200~220 nm 计算转换因子, 将相对数据转换为绝对光谱辐射照度, 将 200 nm 的测量重复性误差由 50.39% 减小为 2.10%, 减小约 20 倍。

3.3 荧光的测量与消除

氙灯在短波紫外波段信号较强, 照射到聚四氟乙烯粉末压制成的积分球和漫射板上, 会激发出荧光^[11]。测量时必须消除荧光的影响, 否则将导致较大的测量误差。氙灯的紫外激发波长为 200~280 nm, 产生的荧光波长范围为 280~400 nm。荧光占测量信号的比值见图 4, 在 360 nm 峰值波长荧光占信号的比例为 8%。采用选择性滤光技术消除系统中的荧光: 对于 280 nm 以上的波长测量, 在入射光路前加 280 nm 长波通截止滤光片, 滤掉 280 nm 以下的高强紫外辐射

源,以消除荧光。

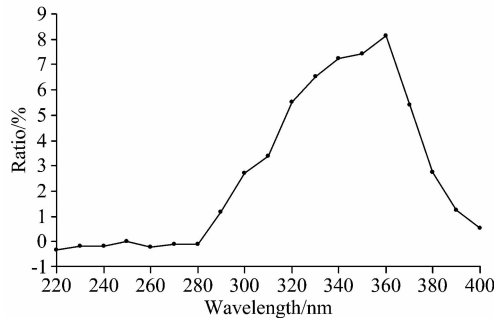


图 4 荧光占信号的比例

Fig. 4 Ratio of fluorescence to signal

3.4 七点带宽修正方法

当定标光源(黑体)和测试光源(氙灯)的光谱分布差异较大时,必须考虑单色仪狭缝函数的影响,否则会引入较大的测量误差。

项目组提出七点带宽修正方法^[12],修正单色仪带宽对测量结果的影响。

真实光谱和测量光谱分别用 $S(\lambda)$ 与 $M(\lambda)$ 表示, $S^{(n)}(\lambda)$ 表示 $S(\lambda)$ 的 n 阶导数,将真实值在 $\lambda = \lambda_0$ 处泰勒展开

$$S(\lambda) = S(\lambda_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (\lambda - \lambda_0)^n S^{(n)}(\lambda_0) \quad (7)$$

省略七阶以上高阶导数,推导出七点带宽修正公式

$$S_7 = c_{-3}M_{-3} + c_{-2}M_{-2} + c_{-1}M_{-1} + c_0M_0 + c_1M_1 + c_2M_2 + c_3M_3 \quad (8)$$

式中, c_n 为各点测量值 M_n 的系数,详细数据参见文献[11]。

基准单色仪的光谱带宽为 1.67 nm,采样间隔 2.5 nm,带宽引入的测量不确定度见图 5,200 nm 带宽对测量结果的影响为 0.86%。当单色仪带宽分别为 3,5 和 8 nm 时,在 200 nm 带宽导致的测量误差分别达到 2.78%,7.72%和 19.76%。

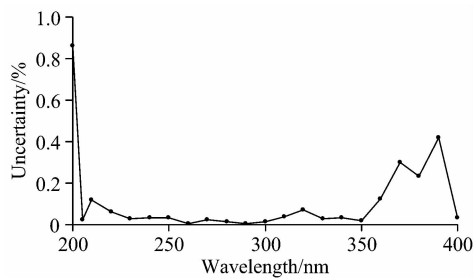


图 5 带宽引入的测量不确定度

Fig. 5 Uncertainty of bandwidth effect

4 技术指标和一致性验证

短波紫外光谱辐射照度国家基准装置和副基准灯组的技术指标见表 1。

术指标见表 1。

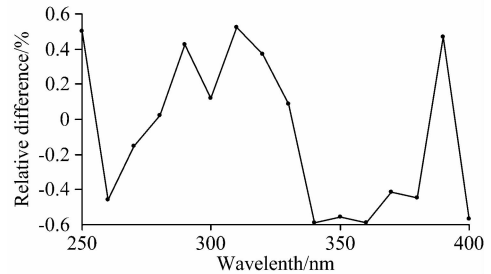


图 6 250~400 nm 氙灯和卤钨灯量值的相对偏差

Fig. 6 Relative difference of deuterium lamp and halogen tungsten lamp in the wavelength region of 250 to 410 nm

表 1 200~400 nm 光谱辐射照度国家基准装置和副基准灯组的技术参数

Table 1 Technical specifications of spectral irradiance primary standard facility and secondary standard lamps in the wavelength region of 200 to 400 nm

No.	参数	技术指标
1	波长范围	200~400 nm
2	温度稳定性	≤ 0.20 K/30 min
3	腔底温度的不均匀性	≤ 0.17 K ($T=2\ 922$ K)
4	温度测量	0.64 K ($T=3\ 021$ K)
5	波长误差	$\leq \pm 0.01$ nm
6	非线性	$\leq 0.40\%$ (5 mV~2 V)
7	单色仪内部杂光	$\leq 0.03\%$
8	基准装置不确定度 ($k=1$)	200~250 nm, $U_{rel}=3.6\% \sim 0.9\%$; 250~330 nm, $U_{rel}=0.9\% \sim 0.7\%$; 330~400 nm, $U_{rel}=0.7\% \sim 0.9\%$
9	副基准灯不确定度 ($k=1$)	200~250 nm, $U_{rel}=4.0\% \sim 1.3\%$; 250~330 nm, $U_{rel}=1.3\% \sim 1.2\%$; 330~400 nm, $U_{rel}=1.2\% \sim 1.9\%$

在 250~400 nm 波段,采用卤钨灯副基准对氙灯新量值进行验证,2 种类型传递标准灯的相对偏差见图 6。在 250~400 nm,平均相对偏差为 0.39%,最大偏差 0.59%,在声称的不确定度范围内一致。

5 结论

基于高温黑体辐射源,自行研制 200~400 nm 光谱辐射照度国家基准装置。新建氙灯副基准灯组,用于基准量值的保存和传递,填补短波紫外基准计量能力的空白。

将进一步改善 200 nm 的测量不确定度,代表我国参加 2019 年国际计量局组织的基于氙灯的光谱辐射照度国际关键比对 CCPR-K1.b。

References

[1] Wu Zhifeng, Dai Caihong, Yu Jialin, et al. SPIE. 2011 International Symposium on Phoelectronic Detection and Imaging (ISPD), 2011, 8192: 819250-1.

- [2] Wu Zhifeng, Dai Caihong, Yu JiaLin, et al. SPIE. 2011 International Conference on Optical Instruments and Technology: Optoelectronic Measurement Technology and Systems (OIT2011), 2011, V8201: 82012B-1.
- [3] DAI Cai-hong, WU Zhi-feng, OUYANG Hui-quan, et al(代彩红, 吴志峰, 欧阳慧泉, 等). Acta Metrologica Sinica(计量学报), 2013, 34(3): 201.
- [4] Emma R Woolliams, Nigel P Fox, Maurice G Cox, et al. Metrologia, 2006, 43 (2): S98.
- [5] Dai Caihong, Boris Khlevnoy, Wu Zhifeng, et al. Mapan, 2017, 32(3): 243.
- [6] Sperfeld P, Stock K D, Raatz K-H, et al. Metrologia, 2003, 40: S111.
- [7] Yoon H W, Proctor J E, Gibson C E. Metrologia, 2003, 40(1): S30.
- [8] Heater M Pegrum, Emma R Woolliams, Nigel P Fox, et al. NPL Measurement Report for the UV Scale 200~350 nm. NPL Report DQL-OR 008. October 2004.
- [9] Peter Sperfeld, Sven Pape, Boris Khlevnoy, et al. Metrologia, 2009, 46: S170.
- [10] Boris Khlevnoy, Irina Grigoryeva, Klaus Anhalt, et al. Metrologia, 2018, 55: S43.
- [11] Ping-Shine Shaw, Uwe Arp, Keith R Lykke. Metrologia, 2009, 46: S191.
- [12] WANG Yan-fei, DAI Cai-hong, WU Zhi-feng, et al(王彦飞, 代彩红, 吴志峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(6): 1921.

Realization of National Primary Standard Apparatus of Spectral Irradiance from 200 to 400 nm

DAI Cai-hong, WU Zhi-feng, WANG Yan-fei, LI Ling

Division of Optics, National Institute of Metrology, China, Beijing 100029, China

Abstract Aiming at the problem of lacking national measurement ability of short UV spectral irradiance, based on high temperature blackbody source, national primary standard apparatus of spectral irradiance in the spectral wavelength from 200 to 400 nm was developed independently at NIM in 2017. A group of stable deuterium lamps were used to maintain and disseminate the scale of spectral irradiance in short UV wavelength. New traceability system based on deuterium lamps was setup to provide the highest standard for the application fields. As to temperature measurement, spectral bandwidth, signal to noise ratio, fluorescence in the system, series new methods and key measurement technology were adopted to cut down the main error sources. The temperature measurement of blackbody was traced to Pt-C and Re-C fixed point blackbody, and checked against the WC-C fixed point blackbody. The deviation between NIM and VNIIOFI (All Russian Research Institute for Optical and Physical Measurements) at 3 021 K was 0.07 K, and measurement uncertainty at 200 nm was cut down by 0.2%. Owing to the great difference of spectrum between blackbody and deuterium lamp, the bandwidth effect of the monochromator should be considered. A seven point bandwidth novel correction method based on differential quadrature formula was put forward to correct bandwidth error 0.86% at 200 nm. Absolute and relative measurement principle was adopted to reduce the repeatability uncertainty about 20 times at 200 nm. A selective filter method was used to remove fluorescence in the primary standard apparatus. The standard measurement uncertainty of temperature was 0.64 K when BB3500 M blackbody was operating at 3 021 K, and the non-uniformity was less than 0.17 K over the effective diameter. The maximum shift of the temperature of the blackbody was less than 0.2 K during measurement period. Wavelength error of the double grating monochromator was less than ± 0.01 nm. The standard measurement uncertainty of the secondary primary standard of spectral irradiance were 4.0% at 200 nm, 1.3% at 250 nm, 1.2% at 330 nm, 1.9% at 400 nm respectively. The establishment of new primary standard apparatus is based on deuterium lamps from 200 to 400 nm, which is possible for NIM to participate the international key comparison CCPR-K1, b sponsored by the International Bureau of Weights and Measures (BIPM). Wavelength range of the new primary standard is linked up with the original primary standard of spectral irradiance based on tungsten halogen lamps. In the overlap wavelength from 250 to 400 nm, the average deviation between two kinds transfer standard lamps, deuterium lamp and tungsten halogen lamp, was verified to be less than 0.39%, which was consistent with the associated measurement uncertainty.

Keywords Deuterium lamps; Spectral irradiance; High temperature blackbody; National primary standard; Measurement uncertainty

(Received Jul. 13, 2018; accepted Nov. 29, 2018)