

## 腔增强吸收光谱技术中的腔镜反射率标定方法研究

吴陆益, 高光珍, 刘新, 高振威, 周鑫, 喻雄, 蔡廷栋\*

江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116

**摘要** 腔增强吸收光谱技术具有实验装置相对简单、灵敏度高、环境适应性强等特点, 是高灵敏吸收光谱技术的重要分支之一, 在其应用过程中, 腔镜反射率是影响其测量准确性的重要因素。利用  $2.0\ \mu\text{m}$  可调谐二极管激光器作为光源搭建了一套腔增强吸收光谱测量系统, 使用两片反射率为 99.9% 的高反镜作为腔镜, 以  $\text{CO}_2$  气体在  $5\ 001.49\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收谱线作为研究目标, 对两种简单实用的腔镜反射率标定方法进行了对比研究。第一种标定方法利用已知程长多通池作为参考池, 通过测量谐振腔和多通参考池的输出吸收信号, 比较二者的吸收率推导出腔增强系统中的有效吸收路径, 然后通过镜片反射率和有效吸收路径的关系对腔镜反射率进行标定; 第二种标定方法根据理想气体状态方程得到气体分子数密度, 并结合数据库中的谱线强度, 实现了对腔镜反射率进行标定。结果表明, 方法一中积分腔与参考池测得信号的积分吸收面积之比为 10.5, 经过多次测量并计算得到积分腔的有效吸收路径与镜片的反射率分别为  $302.65\ \text{m}$  和 99.85%, 得到大气中  $\text{CO}_2$  气体的浓度为 0.037 3%, 与实际大气  $\text{CO}_2$  的含量相符合, 验证了此方法的准确性; 该方法的优点是不受样品浓度影响, 但因引入新的参考池, 需要两池中气体的压强和温度都保持一致, 此方法适用于开放式的腔体结构。方法二中测得大气中  $\text{CO}_2$  分子位于  $5\ 001.49\ \text{cm}^{-1}$  处吸收光谱, 并结合大气中  $\text{CO}_2$  气体的分子数密度  $N$  为  $9.099 \times 10^{15}\ \text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ , Hitran 数据库中该条谱线强度为  $3.902 \times 10^{-22}\ \text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ , 计算得到镜片反射率约为 99.84%; 此方法优点是结构相较前一种方法更简单, 但需要已知被测气体的分子数密度, 因此在配置气体的过程中浓度、压力的误差会影响腔镜反射率的标定。由此可见两种镜片标定方法均可精确实现对腔镜反射率的标定, 根据两种方法的特点, 在实际应用中可选取相应适合的方法作为参考。

**关键词** 光谱学; 腔增强吸收光谱; 腔镜反射率; 标定方法

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2945-05

### 引言

目前, 多种检测气体技术已经成熟地应用于痕量气体测量, 例如化学方法、气相色谱法、激光吸收光谱法等。可调谐二极管激光吸收光谱法(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)是激光吸收光谱法的重要分支, 具有选择性强、响应时间短、分辨率高等特点, 可提供快速、灵敏、无干扰的原位测量<sup>[1-2]</sup>。但该方法在探测灵敏度方面有一定限制, 为提高探测水平, 常与高灵敏探测技术结合, 如波长调制技术、多通吸收技术、积分腔输出光谱技术等。其中积分腔输出光谱技术主要包括腔增强吸收光谱技术(cavity

enhanced absorption spectroscopy, CEAS)和腔衰荡光谱技术(cavity ring down spectroscopy, CRDS)两种, CRDS 是一种时域测量技术, 通过测量激光在高反射率积分腔内的衰荡时间获得腔内介质的吸收系数; CEAS 是基于衰荡吸收光谱的新型光谱技术, 通过检测腔内建立的光强时间积分来获得被测物质的吸收光谱<sup>[3-4]</sup>。与 CRDS 技术相比, CEAS 技术对数字采集速度和光电探测器灵敏度要求相对较低且不需要高灵敏的声光或电光调制器<sup>[5]</sup>。

在 CEAS 系统中, 谐振腔两侧的腔镜反射率是测量系统的重要指标参数, 直接影响系统的有效光程, 因此需要在探测之前对其进行标定。现阶段常用的镜片反射率标定方法有多种, 主要包括: 通过测量镜片透射率进行标定<sup>[6]</sup>, 利用不

收稿日期: 2020-08-02, 修订日期: 2020-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(61875079, 61805110, 61475068, 11104237), 徐州市推动科技创新项目(KC19202), 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX20\_2221), 江苏省大学生创新创业训练计划项目(201810320072Z)资助

作者简介: 吴陆益, 1999 年生, 江苏师范大学物理与电子工程学院本科生 e-mail: 304242237@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: caitingdong@126.com

同气体瑞利散射差异性进行标定<sup>[7]</sup>, 采用腔衰荡光谱技术通过测量空腔内的衰荡时间进行标定<sup>[8]</sup>, 通过已知光程长的气体吸收信号进行标定<sup>[9]</sup>, 利用已知浓度的气体吸收信号进行标定<sup>[10-12]</sup>, 等。

采用中心波长为 2.0  $\mu\text{m}$  的可调谐二极管激光器作为光源, 选取  $\text{CO}_2$  作为测量气体, 利用基于已知浓度气体吸收信号以及基于已知光程长气体吸收信号的方法对腔镜反射率进行标定, 并将两种方法所测腔镜反射率结果对比, 分析其各自的适用性。

## 1 腔镜反射率测量原理

### 1.1 基于已知光程长气体吸收信号的反射率标定方法

本方法利用已知光程长吸收池做参考, 与腔增强吸收系统同步测量相同浓度气体在同压力下的吸收信号, 通过两吸收信号间积分吸收面积之比实现对腔镜反射率的标定<sup>[8-9]</sup>。

根据比尔朗伯定律可得

$$-\ln\left(\frac{I_{\text{out}}(\nu)}{I_{\text{in}}(\nu)}\right) = \chi(\nu)SNL \quad (1)$$

式(1)中,  $I_{\text{out}}(\nu)$  和  $I_{\text{in}}(\nu)$  为频率  $\nu$  处透射和入射光强;  $L$  为吸收路径长度 (cm);  $S$  为谱线吸收线强 ( $\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ );  $\chi(\nu)$  为归一化线性函数,  $T$  是温度 (K),  $P$  是压强 (kPa), 气体分子数密度  $N = 2.68675 \times 10^{19} \times (273.15/T)(P/101.325) \times c$ ,  $c$  为气体浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

对式(1)两边同时进行积分并化简

$$A = \frac{KSPLc}{T} \quad (2)$$

式(2)中,  $A = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I_{\text{out}}(\nu)}{I_{\text{in}}(\nu)}\right) d\nu$  为积分面积, 常量  $K = 7.2429 \times 10^{19}$ 。

积分腔和参考池中浓度、温度、压力相同, 由式(2)可得积分腔有效吸收光程  $L$

$$L = \frac{A}{A_{\text{ref}}} L_{\text{ref}} \quad (3)$$

式(3)中,  $A$  和  $A_{\text{ref}}$  分别是谐振腔内气体浓度为  $c$  时对应的气体吸收积分面积;  $L_{\text{ref}}$  为已知参考池的有效吸收光程。通过两者积分面积之比求出谐振腔的有效吸收光程, 代入  $L = d/(1-R)$  即可实现对镜片反射率的标定, 以下称之为方法一。

### 1.2 基于已知浓度气体吸收信号的反射率标定方法

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  $\alpha$  表示为<sup>[10-12]</sup>

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

式(4)中:  $I_0$  为初始光强,  $I$  为探测光强; 当  $R \rightarrow 1$  时,  $\exp(\alpha d) \rightarrow 0$ , 则(4)式简化为

$$\alpha(\nu) \approx \frac{1}{d} \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R) \quad (5)$$

另外, 吸收系数  $\alpha(\nu)$  与腔体内吸收气体的浓度关系可表示为

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)c = S\chi(\nu)N \quad (6)$$

式(6)中,  $\sigma(\nu)$  为吸收截面 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ ),  $N$  为气体分子数密度,  $S$  为吸收谱线的线强,  $\phi(\nu)$  为线型函数。由式(5)和式(6)分别积分并联立得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\nu) c d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{d} \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R) d\nu \quad (7)$$

由式(7)化简可得

$$SN = A(1-R) \quad (8)$$

拟合已知浓度气体吸收谱线的积分面积  $A$ , 得到镜片反射率  $R$ , 以下称之为方法二。

## 2 实验部分

### 2.1 谱线选择

研究所用谱线的选择主要基于谱线线强相对较高且附近不存在大气中其他分子(主要是  $\text{H}_2\text{O}$ )谱线干扰两条标准。通过 HITRAN 数据库给出的  $5000 \sim 5005 \text{ cm}^{-1}$  范围内  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的谱线参数, 选用 Voigt 线型对该波段内上述分子的谱线分布情况进行模拟, 选取的大气温度为 300 K, 压强为 101.3 kPa, 气体浓度设定为:  $\text{CO}_2$  为 0.038%,  $\text{H}_2\text{O}$  为 1%, 信号如图 1 所示。根据模拟结果, 选择位于  $5001.49 \text{ cm}^{-1}$  处  $\text{CO}_2$  谱线作为本研究的传感目标, 其线强虽较左侧谱线稍弱, 但周围不存在  $\text{H}_2\text{O}$  谱线及其他  $\text{CO}_2$  谱线干扰。

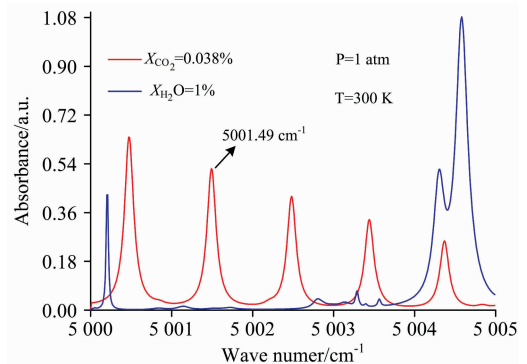


图 1  $\text{CO}_2$  以及  $\text{H}_2\text{O}$  在  $5000 \sim 5005 \text{ cm}^{-1}$  范围内的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the range of  $5000 \sim 5005 \text{ cm}^{-1}$

### 2.2 实验装置

搭建的实验测量系统结构如图 2 所示。光源为分布反馈式连续可调谐二极管激光器 (Nanoplus), 中心波长为 2.0  $\mu\text{m}$ , 该激光器的典型输出功率约为 3 mW。激光器的工作温度和电流由 ILX LightwaveLDC-3724C 控制, 并由函数发生器 (RIGOL, DG1000Z) 产生的三角波改变其电流从而实现波长的连续扫描输出。激光器产生的光束经光纤分束器分为两束, 其中一束经光纤准直器 (Thorlabs, F260APC G1550) 准直后送到参考池中, 所选用的参考池为有效吸收光程可达 28.8 m 的开放式 Chernin 型多通池; 另外一束经准直后入射到开放式积分腔中, 该积分腔是由两片直径为 25.4 mm、曲率半径为 1 m 的高反射率平凹镜组成, 腔长  $d$  为 45 cm。参考池以及谐振腔透过的光信号均由相同类型的探测器进行接收, 实验数据的采集、存储及数据处理由基于 NI 公司的

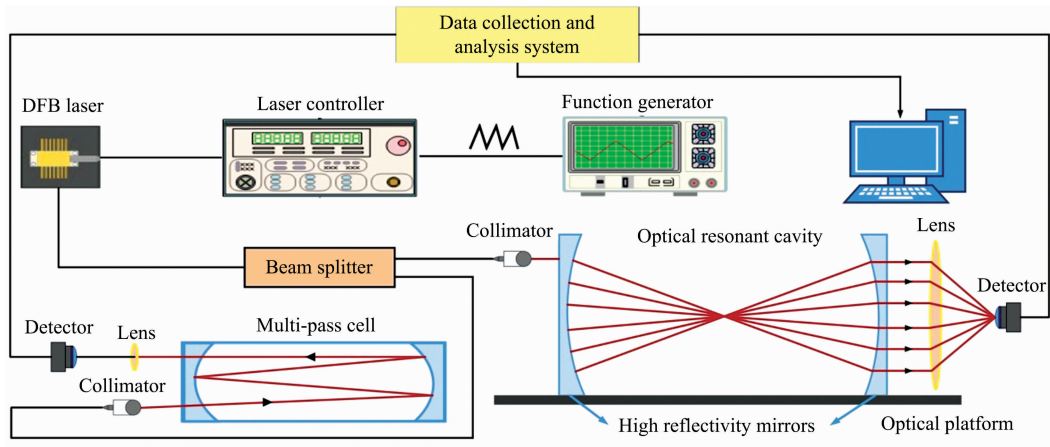


图 2 测量系统装置示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of experimental system

LabView 软件编写的程序自动完成, 采集过程中信号的平均次数为 100 次。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 利用已知程长的吸收池标定镜片反射率

实验中选取大气作为被测气体, 同时利用多通池以及腔增强系统对实际大气中  $\text{CO}_2$  位于  $5001.49 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收谱线进行了测量, 测量结果如图 3 所示, 通过对两光谱信号进行拟合得到其积分吸收面积, 计算可得两者之比约为 10.5。由于已知多通池的有效吸收路径为 28.8 m, 因此可通过式 (3) 得到积分腔的有效吸收光程, 进而获得腔镜的反射率。为避免数据处理过程中存在的误差, 对实际大气  $\text{CO}_2$  进行了多次测量, 所得积分面积、有效吸收光程以及腔镜反射率如表 1 所示, 根据多次测量求平均值得到本积分腔的有效吸收路径和镜片反射率分别为 302.65 m 和 99.85%。

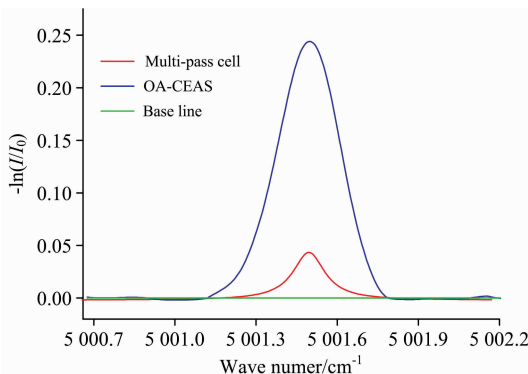


图 3 利用积分腔和多通池所测 101.3 KPa 实际大气中  $\text{CO}_2$  的吸收信号

Fig. 3 Absorption of atmospheric  $\text{CO}_2$  measured in off-axis cavity and multi-pass cell

另外, 通过比尔朗伯定律可知光谱的吸收也可以表示为  $\alpha(\nu) = PcSL\chi(\nu)$  (9) 对式(9)两边积分并化简, 可知积分吸收正比于吸收分

子的浓度, 在测得气体温度以及压力以后, 该组分气体的浓度可以由该谱线的积分吸收得到

$$c = \frac{A}{PSL} \quad (10)$$

待测气体为实际大气  $\text{CO}_2$ , 温度及压力分别为 300 K 和 101.3 kPa。该谱线的积分吸收通过表 1 多通池多次采集平均为  $0.0103 \text{ cm}^{-1}$ , 通过式(10)算得实际大气中  $\text{CO}_2$  气体的浓度为 0.0373%, 与实际大气中的  $\text{CO}_2$  含量符合度较高, 验证了本方法的准确性。

表 1 方法一中测得的积分吸收面积、有效吸收光程以及镜片反射率

Table 1 The integration area, effective absorption path and reflectivity measured by method I

	$A_{\text{OA-CAES}} / \text{cm}^{-1}$	$A_{\text{Multi-pass cell}} / \text{cm}^{-1}$	$L_{\text{eff}} / \text{cm}$	R	$R_{\text{ave}}$
1	0.10757	0.01025	30228.06312	0.99851	0.99851
2	0.10790	0.01033	30089.79329	0.99850	
3	0.10809	0.01012	30745.77084	0.99854	
4	0.10826	0.01045	29841.80206	0.99849	
5	0.11008	0.01045	30343.48393	0.99852	
6	0.10723	0.01018	30342.46555	0.99852	

注:  $R_{\text{ave}}$  为反射率平均值

#### 3.2 利用已知浓度的吸收气体标定镜片反射率

在吸收较弱的情况下, 由式(5)可得气体分子的吸收系数  $\alpha$  与腔镜的反射率 R 以及气体吸收的积分面积  $(\frac{I_0}{I} - 1) / d$  均成正比的关系。另外, 气体分子吸收系数与气体的浓度也具有一定的关系, 当吸收气体分子的浓度以及线强已知时, 可以推算出腔镜的反射率。

通过理想气体状态方程可知气体分子数密度 N 可以表示为

$$N = \frac{Pc}{RT} N_A \quad (11)$$

式(11)中, R=8.314 为普适气体常量,  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$  为

阿伏伽德罗常数。

利用开放式腔增强系统对实际大气进行测量, 得到实际大气中  $\text{CO}_2$  分子位于  $5\,001.49\text{ cm}^{-1}$  处吸收光谱, 如图 4 所示, 拟合得到其积分面积。实际大气  $\text{CO}_2$  气体的分子数密度  $c$  约为  $9.099 \times 10^{15}\text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ , Hitran 数据库中给出的该条谱线线强为  $3.902 \times 10^{-22}\text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ , 通过式(8)即可计算出腔镜的反射率。在计算过程中, 同样采取多次测

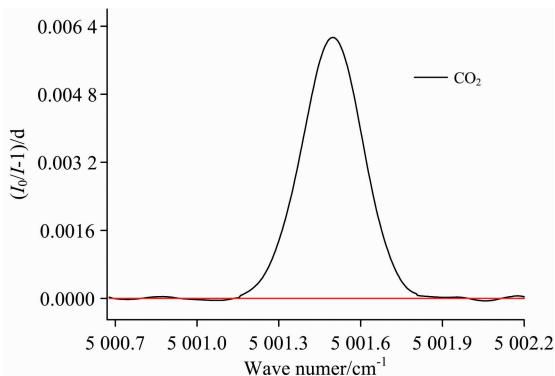


图 4 离轴腔所测实际大气  $\text{CO}_2$  的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectrum of actual atmospheric  $\text{CO}_2$  measured by off-axis cavity

表 2 方法二中测得的积分吸收面积以及腔镜反射率

Table 2 The integration area, and reflectivity measured by method II

	$A_{\text{OA-CAES}}/\text{cm}^{-2}$ $[(I_0/I) - 1/d]$	$R$	$R_{\text{ave}}$
1	0.002 51	0.998 59	0.998 42
2	0.002 58	0.998 62	
3	0.001 84	0.998 07	
4	0.001 78	0.998 01	
5	0.002 55	0.998 61	
6	0.002 59	0.998 63	

量取平均值的方法, 部分采集数据如图表 2 所示, 通过计算可得镜片反射率约为 99.84%。

### 3.3 测量方法的对比

由上述测量结果可见, 利用已知程长的吸收池标定方法和利用已知浓度的吸收气体标定方法所得到的腔镜反射率分别为 99.85% 和 99.84%, 两者之间具有较高的一致性, 且与厂家给出的反射率 99.9% 较为接近, 说明两种方法均能精确实现对腔镜反射率的标定, 但两种方法各有自身的优缺点及适用范围, 在具体适用中可参考下述分析。

由于方法一需引入参考池, 增加了系统的复杂性; 另外测量过程中需精确控制参考池和积分腔中气体样品压力、温度的一致性, 给在密封式腔体结构中的测量增加了不确定因素, 所以本方法在开放式腔体结构中使用更具优势; 本方法的另外一个特点是不受样品气体浓度的影响, 因此配气过程中的误差不会影响到腔镜反射率的标定。

方法二仅需在积分腔中进行信号测量, 相对于方法一而言其系统结构更为简单, 数据处理也仅涉及到在积分腔中所采集的光谱信号, 因此其数据反演过程也更为方便快捷; 但在其标定过程中需要精确知道所测试样品气体的分子数密度, 因此样品气体配置过程中的浓度、压力误差等会给腔镜反射率标定准确性带来较大影响。

## 4 结 论

利用中红外可调谐二极管激光为光源, 以  $\text{CO}_2$  在  $5\,001.49\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收光谱作为目标信号, 搭建了腔增强吸收光谱测量系统, 以此分析了两种简单实用的腔镜反射率标定方法, 并对两种方法进行了对比分析。本研究发现, 利用已知程长的吸收池标定方法和利用已知浓度的吸收气体标定方法均可精确实现对腔镜反射率的标定, 但两种方法各有其优缺点, 具体可根据实际的系统结构及使用场景选取合适的方法。

## References

- [1] Goldenstein C, Spearrin M, Jeffries J, et al. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 60: 132.
- [2] Viljanen J, Sorvajärvi T, Toivonen J. Optics Letters, 2017, 42(23): 4925.
- [3] Baer D S, Paul J B, Gupta M, et al. Applied Physics B, Lasers Optics, 2002, 75(2-3): 261.
- [4] Keefe A O. Chem. Phys. Lett., 1998, 293(5-6): 331.
- [5] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, et al. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(12): 2544.
- [6] Varma R M, Venables D S, Ruth A A, et al. Applied Optics, 2009, 48: 159.
- [7] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, et al. Chemical Physics, 2008, 8: 7779.
- [8] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, et al. Review of Scientific Instruments, 2008, 79: 123110.
- [9] TIAN Xing, CAO Yuan, WANG Jing-jing, et al(田兴, 曹渊, 王静静). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(10): 3078.
- [10] Zhao W X, Gao X M, Deng L H, et al. Applied Physics B, 2007, 86, 353.
- [11] LI Zhi-bin, MA Hong-liang, CAO Zhen-song, et al(李志彬, 马宏亮, 曹振松). Acta Physica Sinica(物理学报), 2016, 65(5): 053301.
- [12] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(2): 565.

# Study on the Calibration of Reflectivity of the Cavity Mirrors Used in Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

WU Lu-yi, GAO Guang-zhen, LIU Xin, GAO Zhen-wei, ZHOU Xin, YU Xiong, CAI Ting-dong\*

School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China

**Abstract** Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS) technology is an important part of high sensitive spectroscopy, which has the advanced characteristics of relatively simple apparatus, high sensitivity, and strong environmental adaptability. Using a 2.0  $\mu\text{m}$  tunable diode laser as the light source, combined with CEAS, a device for measuring the reflectance of the lens was built, and the absorption spectrum of  $\text{CO}_2$  gas at 5 001.49  $\text{cm}^{-1}$  was used as the research target. The path length absorption cell and the known concentration of absorption gas have been calibrated for the reflectivity of the same pair of high reflectivity lenses. The first calibration method uses a multi-pass cell with a known path length as a reference cell. In this calibration, the absorptions from the resonant cavity and the multi-pass reference cell are measured simultaneously and compared to deduce the effective absorption path of the cavity enhancement system. Then the mirror reflectivity is obtained from the relationship between the mirror reflectivity and the effective absorption path. In the second calibration method, the integrated absorbance of a  $\text{CO}_2$  transition in a mixture with known concentration are measured for calibration. The mirror reflectivity is calculated by the relation of the integrated absorbance, the gas molecule number density and the line intensity of the selected  $\text{CO}_2$  transition. Finally, the two methods are compared for the calibration results of the lens reflectivity. The results show that the ratio of the integrated absorption area of the signal measured by the integrating cavity to the reference cell in the first method is 10.5, and the effective absorption path of the integrating cavity and the reflectivity of the lens are 302.65 m and 99.85%, respectively. The concentration of  $\text{CO}_2$  gas in the atmosphere is 0.037 3%, which is consistent with the actual atmospheric  $\text{CO}_2$  content. The advantage of this method is that it is not affected by sample concentration, but because of the introduction of a new reference cell, the pressure and temperature of the gas in the two cells need to be kept the same, so this method is suitable for an open cavity structure. In the second method, the absorption spectrum of  $\text{CO}_2$  is measured at 5 001.49  $\text{cm}^{-1}$ , the molecular number density  $N$  of  $\text{CO}_2$  gas is 9.099 101 5 molecules  $\cdot \text{cm}^{-3}$ , and the line intensity of the line in the Hitran database is  $3.902 \times 10^{-22}$   $\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ , the reflectance of the lens is calculated to be 99.84%. The advantage of the above method is that the structure is simple, but the molecular number density of the gas needs to be known, so the error of concentration and pressure will affect the calibration of the reflectivity of the cavity mirror. These two methods can accurately calibrate the reflectivity of the cavity mirror, and the corresponding suitable method can be selected as a reference in actual application.

**Keywords** Spectroscopy; Cavity enhanced absorption spectroscopy; Mirror reflectivity; Calibration method

(Received Aug. 2, 2020; accepted Dec. 11, 2020)

\* Corresponding author