

基于LED的非相干宽带腔增强吸收光谱技术

吴涛¹, 赵卫雄¹, 李劲松¹, 张为俊¹, 陈卫东², 高晓明¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031
2. 法国滨海大学大气化学物理实验室, 法国 敦刻尔克 59140

摘要 介绍了基于可见光波段高功率LED作为光源的高灵敏度宽带腔增强吸收光谱技术, 该系统的探测灵敏度通过测量NO₂在472.3~479.3 nm范围内的吸收得到验证。将中心波长为457 nm的高功率LED发出的宽带非相干光耦合进入92.5 cm长、由两片高反射率透镜组成的高精度光学谐振腔内, 使用CCD光谱仪(HR2000)测量透过光学腔的光强信号。腔镜在472.3~479.3 nm波长范围内的反射率通过O₂-O₂聚合物的吸收确定, 实验测量了一系列低浓度NO₂气体样品, 采用差分光谱拟合技术在80 s的平均时间内NO₂浓度反演的统计不确定性约为3.1 ppb($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

关键词 光谱学; 腔增强吸收光谱; LED光源

中图分类号: O433.5 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2469-04

引言

腔衰荡吸收光谱技术(CRDS)^[1,2]是一种新型的高灵敏的光谱技术, 适合于气体弱吸收或定量气体吸收的绝对测量。在CRDS中, 通过测量激光在高精度光学谐振腔内的衰荡时间来获得腔内介质的吸收信息, 衰荡时间不受激光能量起伏影响, 因此CRDS具有很高的探测灵敏度。腔增强吸收光谱技术(CEAS)^[3,4]是在腔衰荡光谱的基础上发展起来的一种新型的光谱技术, 通过测量透过谐振腔的光强获得分子的吸收信息。与CRDS装置相比, CEAS实验装置更加简单, 对探测器及相关电子元件要求更低。

通常CRDS、CEAS使用的光源都是窄带光源, 调谐范围在几个波数左右, 对于振-转光谱, 吸收谱线线宽较窄, 特征谱线比较明显, 作为光谱探测时, 选择性较好。不过对于NO₃之类的自由基分子, 大气中含量很低, 一般为pptv量级, 其振-转吸收强度很弱, 在实际探测中都是使用电子谱探测, 而电子谱吸收谱线较宽, 通常为几个nm, 远远大于通常CRDS中使用的激光光源的可调谐范围, 为了使用通常的CRDS方法探测这样的宽带吸收谱线, 需要测量几个不同波长处的衰荡时间, 如Simpson等^[5]使用的方法, 测量几个不同频率处的吸收来排除其他物质吸收的干扰。然而, 大气是一个复杂的吸收物质和散射物质的混合物, 随时间改变很快, 为了得到准确的结果, 交迭吸收必须要能够精确分开,

需要同时记录全部物质的吸收。

因此, 发展非相干宽带腔增强吸收光谱技术(IBBCEAS)越来越具有吸引力。宽带腔增强吸收光谱技术可以在很短的腔长(~1 m)基础上实现很长的有效吸收光学路径(~km量级), 宽带光源的使用可以实现多组物质同时测量, 探测灵敏度高, 并且探测时间较快, 可以测量小尺度范围内物质浓度的时间、空间二维变化, 为大气痕量探测及大气化学等相关研究提供了一个很好的探测方法。Fiedler等^[6]使用氙弧灯做光源记录了氧气分子和气相甘菊环烃的吸收光谱, Ball等^[7]使用LED做光源定量的测量了大气中重要的气体(NO₃, NO₂和I₂)的吸收。Venables等^[8]将IBBCEAS与烟雾腔结合, 探测烟雾腔内的NO₃自由基, 用于气相化学反应机理的研究。

本文介绍了基于高功率LED光源的IBBCEAS技术, 并通过NO₂在472.3~479.3 nm处的吸收测量验证了该系统的探测灵敏度。采用差分光谱拟合技术反演了一系列低浓度的NO₂样品气体的绝对浓度, 在80 s的平均时间内NO₂浓度反演的统计不确定性约为3.1 ppb($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

1 实验原理

在CEAS中, 透过谐振腔的光强^[6]可以表示为,

$$I = I_m \frac{(1-R)^2(1-L)}{1-R^2(1-L)^2}$$

收稿日期: 2007-06-28, 修订日期: 2007-09-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2006AA06Z237)资助

作者简介: 吴涛, 1979年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: twu@aiofm.ac.cn

$$= I_{in} \frac{(1 - R)^2 \exp(-dL)}{1 - R^2 \exp(-2aL)} \quad (1)$$

式中, I_{in} 为入射光的光强, R 为高反镜片反射率(假设两个镜片反射率相同), a 为吸收系数, d 为谐振腔腔长。假设单程损耗 $(1 - L)$ 仅仅由线性朗伯-比尔吸收导致, 则 $(1 - L) = \exp(-ad)$ 。吸收系数可以写成下列形式:

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

上面方程的讨论仅仅只考虑了样品分子的吸收, 但对于可见波段的吸收测量, 有必要考虑分子的瑞利散射, 以及场测量中的米散射对吸收系数的贡献。消除瑞利散射的影响一般通过用零空气或氮气冲洗腔, 或从样品气体流中除去目标气体来获得背景光谱。场测量中, 一般通过放置小孔过滤膜在腔的入口除去微粒来消除气溶胶粒子的米散射影响。

在 IBCEAS 中, 我们可以用纯的氮气来冲洗腔获得背景光谱, 然后用差分光谱拟合技术来消除样品气体的瑞利散射, 微粒的米散射的影响。

由样品分子的吸收, 分子的瑞利散射, 以及场测量中的米散射造成的总的吸收系数可表示为^[9]:

$$\alpha_{tot} = \frac{1}{d} \left| \ln \left[\frac{1}{2R^2} \left(\frac{I_0 ((Re^{\alpha_{ray}d})^2 - 1)}{Ie^{\alpha_{ray}d}} \right) + \sqrt{\frac{I_0 (1 - (Re^{\alpha_{ray}d})^2)}{Ie^{\alpha_{ray}d}} + 4R^2} \right) \right] \right| \quad (3)$$

式中 α_{ray} 为纯氮气的瑞利散射系数, 将差分吸收截面和 α_{tot} 多项式滤波后的差分结构最小二乘拟合得到样品气体的浓度。

由于 1 atm 的 N_2 分子在 470 nm 处的散射系数为 10^{-7} cm^{-1} 量级, 与我们系统的探测灵敏度相近, $e^{\alpha_{ray}d} \approx 1$ 。当单程损耗很小($L \rightarrow 0$)及镜片反射率很高($R \rightarrow 1$)时, 吸收系数可近似表示为,

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

2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 实验中使用高功率 LED(峰值波长为 457 nm, $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$)作为光源。将 LED 固定在珀耳帖热沉上, 用温度控制器(MPT-10000, Wavelength Electronics)控制其温度在 $\pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以内来稳定其输出。LED 发出的光直接耦合到直径为 500 μm , 数值孔径为 0.22 的石英光纤内, 再由 $f = 70 \text{ mm}$ 的透镜汇聚到腔内。小孔光阑用来滤掉杂散光和抑制高阶横模。光学谐振腔由距离为 92.5 cm 的两片高反射率平凹镜(中心波长为 470 nm, 制造商提供的反射率为 99.7%, 直径 30 mm, 曲率半径为 100 cm)组成。谐振腔透射出来的光用 $f = 50 \text{ mm}$ 的透镜耦合到微型光谱仪(HR2000, Ocean Optics)内。光谱仪入射狭缝为 50 μm , 光栅刻线密度为 600 $\text{grooves} \cdot \text{mm}^{-1}$, 探测为 2 048 像素的线性 CCD 阵列(Sony ILX511), 在 350 ~ 785 nm 范围的分辨率为 0.89 nm FWHM。光谱仪通过 USB 接口连接到 PC 机上, 数据由商业软件(OOIBase32, Ocean Optics)采集, 再由自编

的 Labwindows 程序处理。光学谐振腔的调节是腔增强吸收光谱技术中的关键环节, 腔的调节好坏决定着腔内介质的吸收光程和系统的探测灵敏度。相对激光而言, 使用非相干光源时腔的调节比较困难, 我们使用 He-Ne 激光器和单色 CCD 照相机进行光学谐振腔调节。

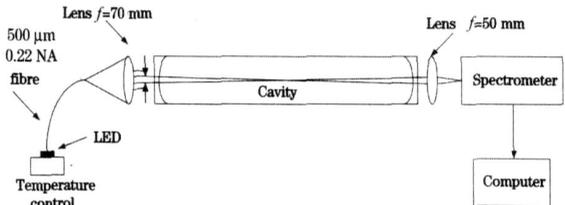


Fig 1 Experimental setup of incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer

3 结果与分析

由方程(4)可知, 为了从宽带腔增强吸收光谱中测量吸收介质的绝对浓度, 必须先获得高反镜片反射率随波长的分布。通常获得高反镜片反射率随波长的分布有以下几种方法: (1) 通过腔衰荡吸收光谱技术(CRDS)测量高反镜片反射率^[11]; (2) 测量分子的瑞利散射来测量反射率^[12]; (3) 测量定量的样品气体的吸收来测量反射率的分布; (4) 测量在相同的光谱范围也有吸收的其他气体的吸收来测量反射率。

这里我们采用第四种方法, 测量 O_2-O_2 聚合物室温下在中心波长为 477.3 nm 处的 $^1P_g - ^1S_g (=0) = ^3P_g + ^1S_g$ 跃迁吸收。测量步骤如下: 首先记录 1 atm N_2 的透射光谱 I_0 和 1 atm O_2 的透射光谱 I , 以上测量光谱都已经扣除了暗电流, 计算(图 2), 信噪比为 19.6(1), 然后低通滤波除去噪声, 信噪比提高到 42(1)。 I_0 和 I 的采集时间都为 160 s(积分时间 40 ms, 平均次数 4 000 次)。由于已知 O_2-O_2 浓度 n (与 O_2 浓度成平方关系), 其标准吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 采用 Hermans^[13] 等的的数据, 因此可通过 $R(\lambda) = 1 - \sigma(\lambda)nl \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right)^{-1}$ 来计算反射率 $R(\lambda)$ ^[8]。

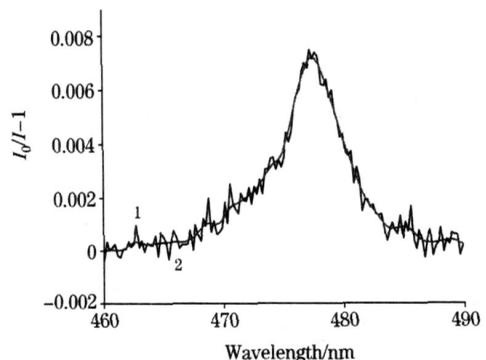


Fig 2 The experimental and filtered results of O_2-O_2 absorption at 477.3 nm with a 160 s acquiring time
1: Experimental results; 2: Filtered results

经过多次 O_2-O_2 聚合物吸收测量得到 472.3 ~ 479.3 nm 波段高反镜片反射率分布(图 3), 在此波段最大的反射率为

0.995 46 在 473.04 nm 处, 不确定性估计为 0.000 11。

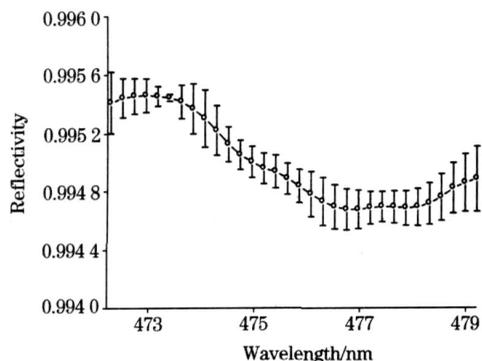


Fig 3 Variation of mirrors reflectivity as a function of wavelength in the 472.3-479.3 nm spectral range

我们将纯的 NO_2 气体稀释到 N_2 气中配制一系列不同混合比的样品气体。测量步骤与测量 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 聚合物的吸收基本相同。先记录 1 atm 的 N_2 的透射光谱 I_0 , 然后将样品气体注入腔内测得 I , I_0 和 I 的采集时间都为 80 s (40 ms 积分时间, 2 000 次平均), I_0 和 I 都已经扣除了暗电流。图 4 中显示了典型的 NO_2 的 IBBCEAS 光谱, 将 Burrows^[14] 等的高分辨吸收截面光谱与 0.89 nm FWHM 的高斯仪器函数卷积获得 NO_2 的参考吸收截面 ()。从方程 (4) 可以看出吸收系数 () 与镜片反射率 $R(\lambda)$ 有关, 而我们通过 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 聚合物其吸收峰半高宽波长范围内的吸收测量推导了对应波段的镜片反射率, 因此对于 NO_2 的浓度测量我们也选取 472.3 ~ 479.3 nm 波长范围。我们借鉴 DOAS 中的差分光谱拟合方法, 用线性最小二乘法拟合差分吸收结构 () 和差分吸收截面 () 来反演 NO_2 的浓度。以上数据拟合和反演过程由自编的 Labwindows 程序处理。图 5 中显示了测量的吸收系数 () (实线), NO_2 反演的浓度为 (53.03 ± 4.7) ppb ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$), 剩余光谱标准方差为 2.3×10^{-8} 。重叠在吸收系数 () 上的虚线为由反演 NO_2 的浓度计算出的吸收光谱加上多项式拟合的基线。基线表现为 LED 光源强度的微小波动。

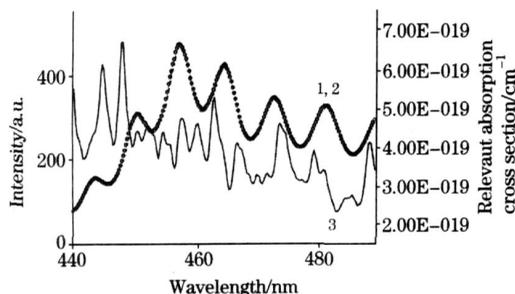


Fig 4 Light intensity through the cavity when the cavity was filled with N_2 and NO_2 respectively. NO_2 absorption cross section is also shown in the same spectral region
1, 2: I , I_0 ; 3: Relevant cross section

我们做了一系列低浓度的 NO_2 样品气体的吸收实验来论证 IBBCEAS 实验装置的测量能力。图 6 中显示了宽带 CEAS 测量的实验室 NO_2 样品气体光谱和拟合光谱以及剩

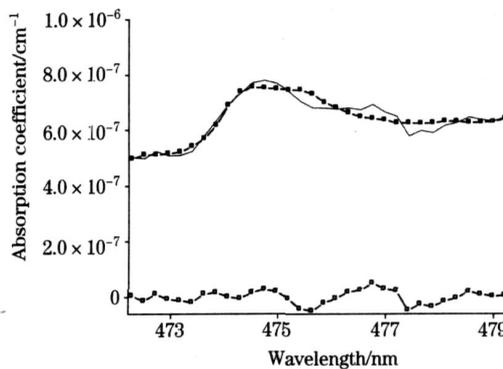


Fig 5 IBBCEAS spectra of NO_2 . Each panel shows the measured spectrum overlaid by the fitted spectrum and the residual spectrum below with acquisition times of 80 s. $[\text{NO}_2] = (53.03 \pm 4.7)$ ppb ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$). The rms of the residual spectrum is $2.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$

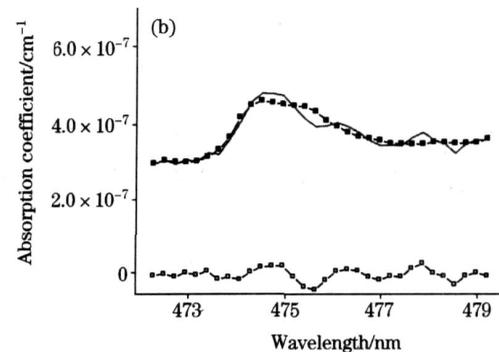
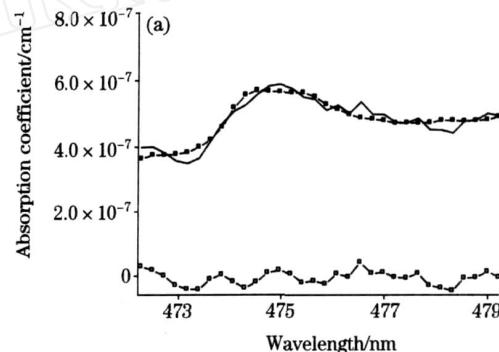


Fig 6 IBBCEAS spectra of NO_2 . Each panel shows the measured spectrum overlaid by the fitted spectrum and the residual spectrum below with acquisition times of 80 s. (a) $[\text{NO}_2] = (42.41 \pm 4.2)$ ppb ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$), and the rms of the residual spectrum is $2.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, (b) $[\text{NO}_2] = (39.54 \pm 3.1)$ ppb ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$), and the rms of the residual spectrum is $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$

余光谱, 采集时间为 80 s。 (a) $[\text{NO}_2] = (42.41 \pm 4.2)$ ppb ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$), 剩余光谱标准方差为 $2.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, (b) $[\text{NO}_2] = (39.54 \pm 3.1)$ ppb ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) 剩余光谱标准方差为 $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。长波方向的噪声可能来自于 LED 在长波的光强迅速的减少。上面所提到的不确定性为光谱拟合过程浓度的统计误差, 它并没有包括测量 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 聚合物的吸收

推导的镜片反射率以及所选用的 NO_2 标准吸收截面所带来的系统误差。使用测量的镜片反射率 $R = 0.99546 \pm 0.00011$ 所带来的误差大约为 3%， NO_2 标准吸收截面误差精确在 5% 以内，因此 NO_2 绝对浓度反演的最大不确定性在 6% 以内。

4 结 论

本文介绍了基于 LED 的宽带腔增强吸收光谱技术，并通过 NO_2 的吸收证明了该光谱技术的可行性。由于 NO_2 气体的吸附性，实验中采用测量 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 聚合物的吸收来推导镜片反射率，从而能获得 NO_2 的绝对浓度。我们测量了从 39.54 到 53.03 ppb($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) 浓度的 NO_2 气体的吸收，在

80 s 的采集时间内浓度反演的不确定性从 3.1 到 4.7 ppb($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

宽带光谱测量有几个优势。其中之一是多个样品可以同时测量，这在实际场研究中是一个很重要的标准，它可以更加严格的处理其他吸收样品的干扰，而且总有可能从吸收特征提取新的信息。除了测量一个宽的窗口之外，IBBCEAS 另外的优势在于系统合理的成本和大小，特别是使用 LED 作为 IBBCEAS 的光源。另外正在快速发展的 LED 技术使得将来有可能发展在紫外波长区的高功率 LED，这是检测多种大气样品的重要光谱区域。尽管倍频染料激光器也能覆盖紫外区，但是它的价格，大小和非健壮性阻碍了它在实际场测量痕量气体的应用。因此发展基于 LED 的宽带腔增强吸收光谱技术有着很好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Scherer J J, Paul J B, O'Keefe A, et al. Chem. Rev., 1997, 97: 25.
- [2] Wheeler M D, Newman S M, Orr-Ewing A J, et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, 94: 337.
- [3] Engeln R, Berden G, Peeters R, et al. Rev. Sci. Instrum., 1998, 69: 3763.
- [4] PEI Shi-xin, GAO Xiao-ming, CUI Feng-ping, et al (裴世鑫, 高晓明, 崔芬萍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1908.
- [5] King M D, Dick E M, Simpson W R. Atmospheric Environment, 2000, 34: 685.
- [6] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. Chem. Phys. Lett., 2003, 371: 284.
- [7] Ball S M, Langridge J M, Jones R L. Chem. Phys. Lett., 2004, 398: 68.
- [8] Venables D S, Gherman T, Orphal J, et al. Environ. Sci. & Technol., 2006, 40: 6758.
- [9] Langridge J M, Ball S M, Jones R L. Analyst, 2006, 131: 916.
- [10] Kern C, Trick S, Rippel B, et al. Appl. Opt., 2006, 45: 2077.
- [11] Bitter M, Ball S M, Povey L M, et al. Atmospheric Chem. Phys., 2005, 5: 2547.
- [12] Thompson J E, Spangler H D. Appl. Opt., 2006, 45: 2465.
- [13] Hermans C. Belgian Institute for Space Aeronomy. <http://www.oma.be/BIRA-IASB/Scientific/Topics/Lower/LabpBase/Laboratory.html>.
- [14] Burrows J P. Molecular Spectroscopy and Chemical Kinetics Group. <http://www.iup.physik-bremen.de/gruppen/molspec/index.html>.

Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy Based on LED

WU Tao¹, ZHAO Wei-xiong¹, LI Ji-rong¹, ZHANG Wei-jun¹, CHEN Wei-dong², GAO Xiao-ming¹

1. Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academic of Sciences, Hefei 230031, China
2. Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université Littoral Côte d'Opale 189A, Av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

Abstract High sensitivity incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on high power LED was developed. The detection sensitivity was demonstrated by measuring the absorption of NO_2 over the wavelength range of 472.3-479.3 nm. A broadband incoherent light (emitting from high power LED peaked at 457 nm) was coupled to a 92.5 cm long high finesse optical cavity consisting of two 30 mm diameter plano-concave mirrors (1.0 m radius of curvature) with reflectivity of ~ 0.997 (provided by manufacturer). The light leaked out of the cavity was collected by a compact CCD spectrometer (HR 2000). The cavity mirror reflectivity over the wavelength range of 472.3-479.3 nm was determined from the absorption of $\text{O}_2\text{-O}_2$ collisional pair. A series of concentrations of NO_2 samples at high dilution were retrieved using differential spectral fitting techniques, with statistical uncertainties approaching 3.1 ppb($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) for a 80 s averaging period.

Keywords Spectroscopy; Cavity enhanced absorption spectroscopy; LED

(Received Jun. 28, 2007; accepted Sep. 29, 2007)