

发光二极管在差分吸收光谱系统中的应用研究^{*}

李素文[†] 谢品华 刘文清 司福祺 李昂 彭夫敏

(中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031)

(2007 年 5 月 22 日收到, 2007 年 7 月 17 日收到修改稿)

研究了新型发光二极管(LEDs)作为主动差分吸收光谱技术(DOAS)光源的可行性及其应用, 分析了 LEDs 发光特性、谱的形状、光谱范围和谱的稳定性. 结果表明 LEDs 作为主动 DOAS 光源是可行的, 只是当温度不恒定时, LEDs 光谱中的法布里-珀罗标准具效应将影响 DOAS 精确反演. 若将其结构提取参与拟合可以很好地去除其影响. 并成功地利用 LEDs-DOAS 系统监测了大气 NO₂ 的浓度, 与基于高压氙弧灯为光源 DOAS 系统测量结果的相关性达到 0.99 以上. 当光程为 0.7 km 时, 检测限为 1.1×10^{-9} .

关键词: 发光二极管(LEDs), 差分吸收光谱技术(DOAS), 可行性

PACC: 8670L, 4272

1. 引 言

差分光学吸收光谱(DOAS)技术最初由 Platt 等人^[1]提出, 经过一段时间的发展, 目前已成为大气污染监测的常用方法之一. 该方法是利用光线在大气中传输时, 大气中各种气体分子在不同的波段对其有不同的差分吸收来获得痕量气体在大气中的浓度. 根据采用光源的不同, 可分为主动 DOAS 和被动 DOAS. 被动 DOAS 以自然光为光源, 例如太阳光、月光和星光; 主动 DOAS 利用人工光源作光源, 目前主要是氙弧灯. DOAS 技术已经成功用来监测大气中多种痕量气体^[2], 例如 O₃, SO₂, NO₂, NO₃, HCHO, HONO, VOCs, OH 和芳香烃等. DOAS 技术的优点在于它的高灵敏性、高时间分辨率, 而且 DOAS 技术是遥测, 非接触测量, 不破坏痕量气体的特性, 是监测 NO₃ 自由基、OH 自由基的有力工具.

DOAS 光源发出强度为 I_0 的光, 经过距离为 L 的大气光程后, 由于各种气体分子对其不同的吸收, 使光谱的强度和结构发生相应的改变, 我们设其强度为 I , I_0 和 I 之间的关系遵从 Lambert-Beer 定律^[2-4]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ \sum_{i=1}^n [-\sigma_i(\lambda) - \sigma'_i(\lambda) - \epsilon_R(\lambda) - \epsilon_M(\lambda)] N_i L \right\} + B(\lambda), \quad (1)$$

这里 λ 表示波长, $\sigma_i(\lambda)$ 是所测第 i 种气体的分子窄带吸收截面, $\sigma'_i(\lambda)$ 是宽带吸收截面, 瑞利散射和米散射系数分别记为 $\epsilon_R(\lambda)$ 和 $\epsilon_M(\lambda)$, N_i 是待测气体的浓度, 定义 $B(\lambda)$ 为各种噪声之和. DOAS 的基本思想就是先滤除光谱中随波长慢变的 $\sigma'_i(\lambda)$, $\epsilon_R(\lambda)$ 和 $\epsilon_M(\lambda)$, 然后把余下的差分吸收光谱和待测痕量气体的标准吸收截面进行最小二乘拟合, 获得待测痕量气体的浓度.

典型主动 DOAS 系统的光源是氙弧灯^[2], 氙弧灯是宽带的热光源, 波段覆盖紫外、可见到近红外 (220—2000 nm)^[5], 不仅光强大, 而且发出点小, 特别适于耦合到光学系统, 因此被选作主动 DOAS 系统的光源. 然而, 氙弧灯也有不足: 1) 氙弧灯不仅发出连续的热光谱, 还发出一些离散原子吸收线. 虽然理论上讲, 可以通过测量灯谱来归一化大气谱. 然而, 由于内部的氙离子不均一性, 在灯泡内部这些原子吸收线随着时间和空间在变化, 完全消除灯的吸收线是不可能的, 这样在 DOAS 反演时会引入一定的干扰结构. 2) 宽带谱虽能同时测量多种物质吸收, 但也会在光谱仪内部产生杂散光. 3) 氙弧灯发出的紫外光在灯附近产生的臭氧不仅干扰了 DOAS 对 O₃ 的测量, 而且对于操作者也带来健康威胁. 4) 氙弧灯是热光源, 只有很小一部分能量转化为光被利用, 大部分转化为热而浪费掉. 因此为了获得足够的光强,

^{*} 国家高技术研究发展计划(863)项目(批准号: 2005AA641010, 2007AA12Z107)资助的课题.

[†] E-mail: swli@aiofm.ac.cn

DOAS 系统一般需要采用大功率的氙弧灯(例如 150 W, 450 W)^[4,6]。5) 极端的工作条件, 氙弧灯典型寿命一般是 200—3000 h, 连续工作寿命只有几到十几周, 因此维护费用是相当高的。6) 氙气电离需要 20 kV 到 30 kV 的高压, 这样会带来潜在的冲击波, 影响其他电子设备的正常工作。7) 灯泡里面充满高压气体, 灯的爆炸时有发生, 如果处理不当, 有一定危险性。而其他的热光源例如白炽灯, 有很低的发射谱, 不适合作为 DOAS 的光源。

由一系列模块组合成的新型发光二极管(LEDs)是一种创新的、节省能源的超小型新型冷光源, 它将传统照明的亮度特性与发光二极管的使用寿命和可靠性等优势融为一体。而且 LEDs 光谱的半高宽一般只有 20 nm 左右, 在整个波段范围内的辐射率与峰值附近近似相等。因此 LEDs 具有成为主动 DOAS 新光源的潜能^[6]。本文研究 LEDs 作为主动 DOAS 光源的可行性, 并且利用 LEDs-DOAS 系统监测了大气中重要污染物 NO₂ 的大气浓度。

2. LEDs 的特性及其在 DOAS 中应用的可行性

2.1. 氙弧灯和 LEDs 的光学性能

一个典型 $P_{el} = 150$ W 的氙弧灯特征光通量大约为 2400 lm^[5]。灯的总辐射亮度 B 利用下面的公式可以计算:

$$B = \frac{\eta P_{el}}{A\Omega} = \frac{\Phi_{phot}}{V(\lambda)A\Omega}, \quad (2)$$

η 是灯的效率(输入电功率与输出的辐射功率之比), $V(\lambda)$ 描述发光效率, A 是发出的表面积, Ω 代表光发出的立体角。假设发光物表面积 A 为 1 mm², 而且均匀发光, 效率为 $\eta = 0.3$ 时, 辐射亮度估计为 $B = 3.6 \times 10^6$ W/m²sr。电功率的其他部分被转换为热, 因此氙弧灯是一个相当低效的光源, 当作外场试验, 需要电平供电时, 氙弧灯不是最佳的 DOAS 光源。

宽光谱的氙弧灯虽然可以同时测量多种污染物, 但是也有不足, 带来严重的杂散光等问题。而 LEDs 光谱范围较窄, 一般只有几十 nm。多数 LEDs 光谱近似为高斯曲线, 典型的半峰宽度(FWHM)为 25 nm^[7]。以 Luxeon 系列的发出蓝光的 LXHL-LR3C LEDs 为例^[8], 其发光谱近似为高斯函数, 半高宽为

20 nm, 当驱动为 3.7 V, 700 mA ($P_{el} = 2.6$ W) 辐射功率为 $P_{rad} \approx 340$ mW。光功率是非均匀进入一个半球空间, 实际是一个 Lambertian 分布, 近似为 $\cos^2(\vartheta)$ 函数。辐射强度根据下式计算:

$$J = \frac{P_{rad}}{2\pi \int_0^{\pi/2} \cos^2(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta} = \frac{3}{2\pi} P_{rad}, \quad (3)$$

$J = 162$ mW/sr, 假设辐射是均匀的, 芯片尺寸为 1 mm × 1 mm 时, 辐射亮度是 $B = J/A = 1.6 \times 10^5$ W/(m²sr)。虽然比氙弧灯低, 但是 LXHL-LR3C LEDs 光波长范围仅从 420 nm 到 480 nm, 因此在整个波段范围内, 辐射率($dB/d\lambda$)与峰值(455 nm)附近近似相等。而差分吸收光谱技术的反演范围一般选取小于 20 nm, 因此可以利用 LEDs 作为 DOAS 系统的光源来测量大气痕量气体浓度。

图 1 是 150 W 氙弧灯^[5]和 3W 的 Luxeon LXHL-LR3C LEDs 灯的辐射率分布。从图 1 可见 LEDs 辐射率是高斯函数, FWHM 仅为 20 nm。如果再考虑输入功率, LEDs 优点是很明显的, 它的辐射率是热光源氙弧灯的 100 倍左右。因此, 中心波长为 455 nm 的 Luxeon LXHL-LR3C LEDs 能作为主动 DOAS 的光源来监测大气 NO₂。当要测量多种痕量气体时, 只要切换不同的 LEDs 灯即可满足要求。

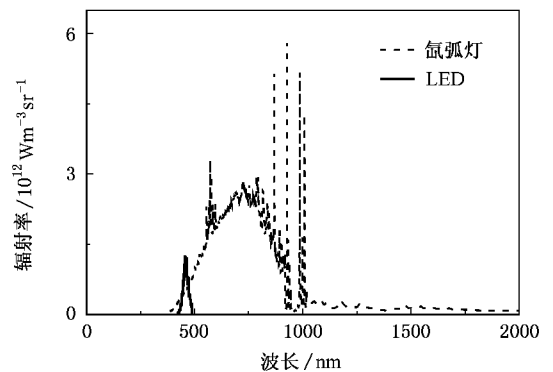


图 1 150 W 氙弧灯和 3W 的 Luxeon LXHL-LR3C LEDs 的辐射率分布图

2.2. LEDs 谱的稳定性

理论上讲, DOAS 利用的是差分吸收谱, 如果没有随时间变化的窄带结构, 光源谱的形状是不重要的。重要的是在待反演波段内谱的均匀性, 即使有窄带结构也要是稳定的。如果谱的形状随时间改变, 尤其是窄带结构, 发生平移或拉伸, 则影响探测精度, 甚至造成错误的 DOAS 反演结果。

LEDs 的材料是半导体,而半导体的发射谱是带隙能结构,不同材料发出不同波长的光,所有材料的带隙能是温度的函数,所以随着温度变化,发射谱相应会发出移动.研究发现,所有材料的带隙能随着温度增加而下降,所以随着温度的增加,LEDs 谱向长波方向移动.但是这是一个宽带移动,DOAS 的反演程序可以方便地修正回来.问题在于,是否有不稳定的窄带结构出现.研究表明 LXHL-MD1D LEDs 灯具具有法布里-珀罗标准具效应,而且温度引起标准具结构的改变.

图 2 是 LXHL-LR3C 灯谱,虚线描述的是低通谱.标准具产生的峰是温度的函数,整个谱有层次的移动是由于带隙能是温度函数,在低通滤波以后,可以定量测量谱的峰值移动.观察到温度增加峰值移动大约 $+0.07 \text{ nm/K}$.

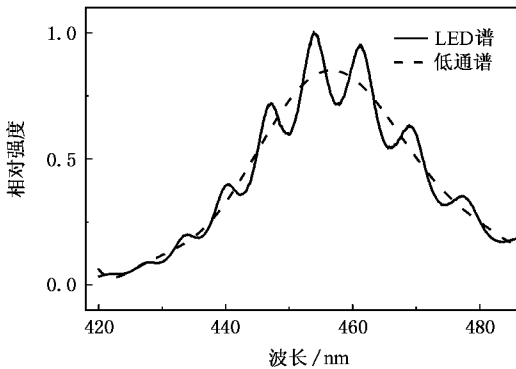


图 2 LXHL-LR3C LEDs 的灯谱随波长变化图

2.3. 光源的谱宽对杂散光的影响

光源的谱宽是造成杂散光的一个重要因素,不需要的光沿着光路到达 DOAS 光谱仪,在光谱仪内部引起色散被认为是杂散光.杂散光与测量信号之比决定测量数据的质量,因此应尽可能地降低杂散光.产生杂散光主要有两方面原因:

1) 外部的光源(例如太阳)能够通过 DOAS 光路进入光谱仪带来杂散光.一般来说可以通过测量背景光,从测量谱中减去,降低其影响.

2) 内部的杂散光.光源产生测量波段以外的光,进入光谱仪而带来的杂散光.尽管所有的光谱仪设计最小化内部杂色光,一个实际问题是衍射光栅总是在不同的角度产生散射谱,多余节数谱,或者直接、或者反射后偏离光谱仪表面打在探测器上.这种特性的杂散光强度正比于进入光谱仪光强度,因此光强的增加也引起内部杂散光的增加.实际上,宽带

光源氙弧灯,整个光谱中只有很小一部分被用作测量上,其他入射光导致了杂散光,带来不必要的、高强度的杂散光信号.典型 DOAS 测量,谱分析范围一般从 280 nm 到 320 nm,这只占整个光的 3%.因此,尽管光谱仪内部杂散光只占整个光强的 1%,但却相当于占测量谱的 33%.

为了改善信号质量,在不相关的光进入光谱仪之前,一般先进行带通滤波.然而,这样降低了测量信号的光强,导致了光束的移动和不必要的反射.但是 LEDs 谱的窄带特性决定 LEDs 作为 DOAS 光源不需要滤光片,因此光谱仪内部 1% 的杂散光,就是测量谱的杂散光.如果内部杂散光是一个问题,LEDs 是 Xe 灯的一个很好替代.多数传统的光源在紫外有相对低的谱辐射,因此不适合在此有吸收的光谱测量.随着紫外 LEDs 技术不断提高,在此区域 LEDs 将起到很重要的作用.

3. LEDs-DOAS 实验

3.1. LEDs-DOAS 装置

图 3 是 LEDs-DOAS 系统结构示意图,主要包括光源、望远镜、角反射镜,光谱仪,探测器和计算机等.利用 Luxeon LXHL-LR3C 二极管做光源来监测大气 NO_2 浓度,其中心波长为 455 nm,半峰宽度是 20 nm.光谱仪采用的是 Andor Shamrock SR-300i,狭缝采用 $100 \mu\text{m}$;为了最小化暗电流,CCD 探测器制冷到零下 30°C .整个 DOAS 系统放置在中科院安徽光机所主楼五层,距离地面 15 m,角反射镜放在另一个建筑物上,光程为 0.7 km.

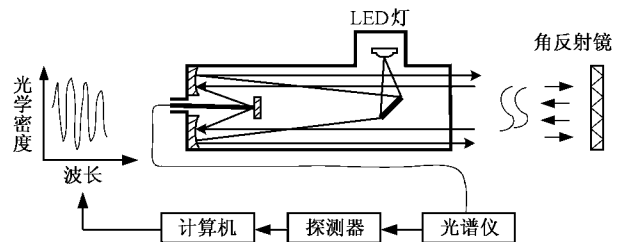


图 3 LEDs-DOAS 系统结构示意图

3.2. NO_2 测量结果

在测量期间,单次扫描的积分时间根据大气能见度的变化自动调整.利用快捷光路测量灯谱^[6].反演时,首先每一条光谱校正探测器的偏置和暗电流,

然后和灯谱相除,高通后得到 NO₂ 吸收的光学密度.把文献的吸收截面和仪器函数卷积得到参考截面.基于非线性最小二乘拟合参考截面到光学密度获得大气痕量气体 NO₂ 的浓度.考虑到当环境温度波动时,光谱会发生移动,反演时设定谱的移动范围小于 3 个通道,压缩 3% 补充光谱仪的像素-波长映射关系的改变.

LXHL-LR3C-LEDs 有标准具效应,在通常拟合中加入 LED_s 两个合成的参考谱来去除其影响.把测量的两次灯谱相除,随后,高通滤除宽带结构,低通滤除噪声,得到的参考谱来描述 LED_s 谱中的显著的标准具结构.第二个参考谱,利用平均的快捷光路灯谱高通得到,称为快捷拟合参考谱,描述 LED_s 恒定的窄带标准具结构.

在 DOAS 反演中,结合两个合成的参考谱可以很好地从测量谱中移去法布里-珀罗标准具效应,而没有影响到痕量气体 NO₂ 的吸收结构.为了精确地描述温度引起的标准具结构的改变,在拟合时允许两个合成谱自由的移动和压缩.图 4 是 NO₂ 反演的一个例子,反演波段从 440 nm 到 465 nm.基于拟合残差^[4,6]估计 LED_s-DOAS 系统的检测限为 1.1 × 10⁻⁹ 左右.

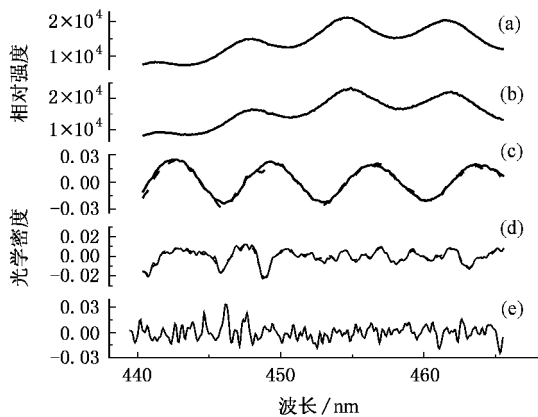


图 4 NO₂ 的反演过程 (a) 是观测谱 (b) LED 谱 (c) 虚线是光学密度谱,实线是标准具吸收的拟合谱 (d) 虚线是 NO₂ 和残差的的光学密度谱,实线是 NO₂ 吸收拟合谱 (e) 残差

表 1 是 LED_s-DOAS 系统对标准气体 NO₂ 的测量结果和测量的相对误差.从表 1 可以发现当浓度较大时,测量值逼近标准值,误差很小.即使当 NO₂ 浓度接近检测限时,误差也仅为 5% 左右,因此该系统完全能满足对大气痕量气体进行监测的要求.

图 5 是 2007 年 4 月 26 日到 30 日在合肥西郊的

科学岛上监测的大气 NO₂ 浓度变化时间序列图,测量期间 NO₂ 平均浓度为 9.2 × 10⁻⁹.另外一台利用氙弧灯作光源的 DOAS 和 LED_s-DOAS 放在一起,同样的光路也进行 NO₂ 的测量.图 6 是两者的相关性,相关系数达到 0.99.

表 1 LED_s-DOAS 系统对标气 NO₂ 的测量结果和测量的相对误差

样气浓度/10 ⁻⁹	30	20	10	5.1	2.0
测量浓度/10 ⁻⁹	30.2	19.7	10.2	5.3	2.1
误差/%	0.7	1.5	2.0	3.9	5

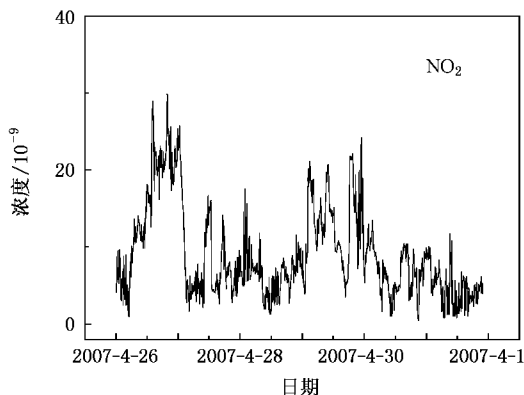


图 5 4 月 26 日至 30 日 NO₂ 浓度变化的时间序列

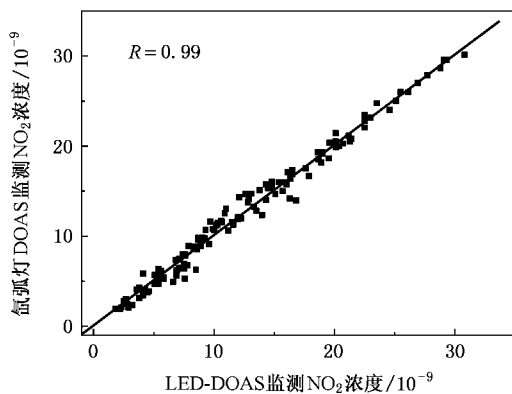


图 6 LED_s-DOAS 与氙弧灯 DOAS 监测结果的相关性

4. 结论和展望

研究结果表明 LED_s 作为主动 DOAS 光源来监测大气的痕量气体是可行的.随着 LED_s 技术进一步改进,不仅可见 LED_s 变得更加明亮,效率更高,紫外 LED_s 也已经商品化,波长甚至低于 250 nm,不久的将来也会作为主动 DOAS 的光源,可以方便测量 Br₂, SO₂, HCHO 和芳香烃等.

当然,LEDs 作为主动 DOAS 光源的挑战是获得足够稳定的谱,因此将来 LEDs-DOAS 的研究重点是获得温度的高稳定性,只有这样拟合残差和检测限

才会进一步降低.总之,LEDs 潜在的优势表明其将会越来越多地被用作主动 DOAS 的光源,实现对大气痕量气体的监测.

- [1] Platt U ,Perner D 1979 *Geophys. Res.* **84** 6329
- [2] Stutz J ,Platt U 1996 *Applied Optics* **35** 6041
- [3] Si F Q ,Liu J G ,Xie P H ,Zhang Y J ,Dou K ,Liu W Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3165 (in Chinese)[司福祺、刘建国、谢品华、张玉钧、窦科、刘文清 2006 物理学报 **55** 3165]
- [4] Li S W ,Liu W Q ,Xie P H ,Li A ,Qin M ,Dou K 2007 *Advance in Atmospheric Sciences* **24** 875 (in Chinese)[李素文、刘文清、谢品华、李 昂、秦 敏、窦 科 2007 大气科学进展 **24** 875]
- [5] Technical Information XBO 150 W/1 OFR ,No. FO 5006 ,Edition 11/2003 (Osram 2000)
- [6] Christoph Kern Sebastian Trick ,Bernhard Rippel ,Ulrich Platt 2006 *Applied Optics* **45** 2077
- [7] Schubert E F 2003 *Light-Emitting Diodes* (Cambridge U. Press)
- [8] Luxeon III Star Power Light Source ,Technical Datasheet DS46 (Luxeon 2004) <http://www.lumileds.com/pdfs/DS46.pdf>.

A study of applicability of light emitting diodes in differential optical absorption spectroscopy measurements *

Li Su-Wen[†] Xie Pin-Hua Liu Wen-Qing Si Fu-Qi Li Ang Peng Fu-Min

(Key Laboratory of Environmental Optical & Technology ,Hefei Institutes of Physical Science ,
Chinese Academy of Sciences ,Hefei 230031 ,China)

(Received 22 May 2007 ; revised manuscript received 17 July 2007)

Abstract

The applicability and application of modern light emitting diodes (LEDs) as active source in differential optical absorption spectroscopy (DOAS) was discussed in this paper. The radiative properties of LEDs and spectral shape ,spectral range ,spectral stability were analyzed. When temperature was not constant ,the Fabry Perot etalon structures of LEDs would interfered with the DOAS evaluation. If they were treated as a kind of ' component ' of atmosphere and retrieved with other atmospheric components together ,their effect on the measurements could be restricted to a minimum. The experimental results showed that LEDs can be used successfully as light sources in active DOAS to measure NO₂ in the atmosphere. The correlation of the NO₂ concentration measured by the LEDs-DOAS and the xenon arc light DOAS was 0.99. The detection limits of 1.1×10^{-9} were obtained for the path length of a 0.7 km in the atmosphere.

Keywords : light emitting diode , differential optical absorption spectroscopy , applicability

PACC : 8670L , 4272

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (Grant Nos. 2005AA641010 , 2007AA12Z107).

[†] Corresponding author. E-mail : swli@aiofm.ac.cn