

基于光纤耦合宽带LED光源的Herriott池 测量NO₂的研究

曹渊 田兴 程刚 刘昆 王贵师 朱公栋 高晓明

NO₂ measurement using fiber coupled broadband LED source combining a Herriott multi-pass cell

Cao Yuan Tian Xing Cheng Gang Liu Kun Wang Gui-Shi Zhu Gong-Dong Gao Xiao-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 164201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190243

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190243>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非相干宽带腔增强吸收光谱技术应用于实际大气亚硝酸的测量

Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of atmospheric HONO

物理学报. 2015, 64(18): 180701 <https://doi.org/10.7498/aps.64.180701>

基于O₂-O₂吸收的非相干宽带腔增强吸收光谱浓度反演方法研究

A concentration retrieval method for incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy based on O₂-O₂ absorption

物理学报. 2015, 64(13): 130705 <https://doi.org/10.7498/aps.64.130705>

机载腔增强吸收光谱系统应用于大气NO₂空间高时间分辨率测量

Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO₂

物理学报. 2017, 66(9): 090704 <https://doi.org/10.7498/aps.66.090704>

介电常数近零模式与表面等离激元模式耦合实现宽带光吸收

Broadband absorption caused by coupling of epsilon-near-zero mode with plasmon mode

物理学报. 2018, 67(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181106>

基于电学调制相消法和高功率蓝光LD的离轴石英增强光声光谱NO₂传感器设计和优化

Design and optimization of off-beam NO₂ QEPAS sensor by use of E-MOCAM with a high power blue laser diode

物理学报. 2015, 64(13): 130701 <https://doi.org/10.7498/aps.64.130701>

基于可调谐激光吸收光谱技术的二硫化碳中红外光谱参数测量

Measurement of middle infrared spectroscopic parameters of carbon disulfide based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2019, 68(8): 084204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182140>

基于光纤耦合宽带 LED 光源的 Herriott 池 测量 NO₂ 的研究*

曹渊¹⁾²⁾ 田兴²⁾ 程刚²⁾ 刘锟^{2)†} 王贵师²⁾ 朱公栋²⁾ 高晓明^{1)2)‡}

1) (中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)

2) (中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

(2019 年 2 月 25 日收到; 2019 年 5 月 13 日收到修改稿)

本文针对气溶胶吸收光声光谱仪需用较高浓度二氧化氮 (NO₂) 进行标定的需求, 开展了基于光纤耦合宽带 LED 光源的 Herriott 型多通池测量 NO₂ 的研究, 解决了 NO₂ 的简便、快速和高精度测量问题. 首先依据光线传输理论、仿真分析了 Herriott 型多通池, 并采用优化的仿真结果设计了有效光程为 26.1 m 的光学多通吸收池, 以增强吸收池内待测 NO₂ 气体的光吸收. 针对 LED 光源的发光面、发散角大, 常规准直的输出光难于在 Herriott 型多通池内来回传输的问题, 本研究中将 LED 光源的输出光耦合进入一根单模光纤, 然后用透镜准直后导入光学多通吸收池中, 实现基于光学多通吸收池的宽带 LED 吸收光谱测量 NO₂ 浓度, 最终实现了对 NO₂ 检测浓度极限 1 μmol/mol 的预期设计值, 对 46 μmol/mol 的 NO₂ 测量结果表明, 测量精度达到 0.1%. 最后开展了此 NO₂ 测量系统与气溶胶吸收光声光谱仪同时测量不同浓度 NO₂ 的观测研究, 结果表明所测量 NO₂ 浓度与光声光谱信号呈现出很好的线性关系, 线性度优于 99.9%. 基于宽带 LED 光源和 Herriott 型多通池的 NO₂ 测量系统, 具有价格低廉、结构简单和易用的特点, 可以满足 NO₂ 吸收法标定气溶胶吸收光声光谱仪的需求, 也可用于化工领域对 NO₂ 的快速分析测量.

关键词: 宽带 LED 光源, 吸收池, 宽带吸收光谱, 二氧化氮**PACS:** 42.15.Dp, 42.62.Fi, 42.68.Jg, 43.40.+s**DOI:** 10.7498/aps.68.20190243

1 引言

气溶胶光吸收在地球辐射能量平衡、局部气候或全球气候和环境化学中起着重要的作用^[1-4]. 因此气溶胶吸收的测量在大气、环境科学研究中具有重要的意义, 是研究热点之一. 当前气溶胶光吸收的测量不确定度仍然很大^[5,6], 发展合适、可靠的气溶胶吸收测量技术、方法仍然是一个迫切的研究课题^[7]. 近年来国内外相关科学家开展了光声光谱测量气溶胶吸收的研究工作^[8-12], 并被认为是测量气

溶胶吸收的最佳技术手段.

因难于制备确定吸收系数的标准气溶胶样品, 如何标定气溶胶吸收光声光谱仪是一个重要的关键问题. 目前气溶胶吸收光声光谱仪常用气体吸收法进行标定, 主要有氧气吸收法、臭氧吸收法和 NO₂ 吸收法^[13-15], 其中 NO₂ 吸收法是常用的方案. 在用 NO₂ 吸收标定气溶胶吸收光声光谱仪时, 需要解决 NO₂ 浓度的测量问题. 化学发光法通常被用于 NO₂ 的测量, 它通过将 NO₂ 转化为 NO 来进行测量, 灵敏度达到 1 nmol/mol 量级, 但存在仪器响应慢 (分钟—小时)、成本昂贵等问题, 同时

* 国家自然科学基金 (批准号: 41475023, 41575030, 61775221) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liukun@aiofm.ac.cn, xmgao@aiofm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: liukun@aiofm.ac.cn, xmgao@aiofm.ac.cn

在低浓度下测量时, 对于 NO 与 NO₂ 的测量具有非选择性. 相比于化学发光法, 光学方法测量 NO₂ 主要是通过吸收光谱的方式进行测量, 具有实时在线、高灵敏度、高选择性、快速测量等优点. 由于 NO₂ 气体的吸收主要集中在可见光波段, 所以 NO₂ 气体通常在蓝光或者绿光波段进行测量^[16–19]. 宽带腔增强吸收光谱可以利用差分光谱拟合技术对 NO₂ 浓度进行反演, 由于它的光程一般可以达到公里级, 所以其灵敏度比较高, 达到 1 nmol/mol 量级^[17], 但是存在光程需要标定、测量过程中镜片反射率降低而影响测量准确度等使用不便的问题, 同时宽带腔增强吸收光谱所用的高反镜较为昂贵, 对于高反镜的表面清洁度也具有非常高的要求. 此外, NO₂ 在中红外波段也有很强的吸收, 2016 年, Liu 等^[20] 用 6.2 μm 量子级联激光器结合法拉第磁旋转吸收光谱技术开展了 NO₂ 测量研究, 在 300 s 平均时间下, 实现了 95 pmol/mol 的探测灵敏度. 但是, 目前而言, 中红外量子级联激光 (QCL)、中红外探测器的价格都比较昂贵, 中红外量子级联激光器的制作工艺也不是很成熟. 因此, 腔增强吸收光谱技术、基于中红外量子级联激光的吸收光谱技术对于需要 nmol/mol 级别的 NO₂ 痕量检测有灵敏度上的优势, 但对于灵敏度要求不高的 μmol/mol 量级的较高浓度 NO₂ 测量, 如标定气溶胶吸收光谱仪和化工领域测量等应用环境并没有优势.

针对气溶胶吸收光谱仪需要快速、简便、高精度的 μmol/mol 量级的 NO₂ 分析仪的需求, 本文开展了基于 Herriott 型光学多通吸收池和宽带 LED 光源测量 NO₂ 的研究, 并建立了测量系统. 依据光线传输理论, 通过光学仿真分析设计了 Herriott 型长光程池. 结合光谱仪实现了 NO₂ 浓度的快速、准确、高精度测量, 并成功应用于气溶胶吸收光谱仪的标定中, 获得了很好的结果. 相比于其他方法, 该方法具有成本低、无需标定光程、光路调节简单、系统简便易用的优势.

2 实验原理与方法

2.1 宽带吸收光谱浓度反演原理

用宽带吸收光谱反演样品浓度时, 由于实验所用光谱仪的分辨率较低 (0.9 nm), 因此需要对高分辨率 (2 cm⁻¹) 的吸收截面进行预处理, 得到与光谱

仪分辨率相一致的吸收截面. 首先需要测量光谱仪的仪器函数, 光谱仪的仪器函数通过测量原子灯的发射谱获得, 我们选用汞灯在波长为 436.3 nm 的发射谱来计算光谱仪的仪器函数, 然后将仪器函数与高分辨率的 NO₂ 吸收截面^[21] 进行卷积得到与光谱仪分辨率相一致的吸收截面^[16–18]. 最后将卷积之后的吸收截面与实验得到的吸收光谱按照朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律进行非线性曲线拟合提取浓度信息. 其中朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律可以写成如下形式:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -N_L \frac{296}{T} \frac{P}{760} \sigma(\lambda) c L,$$

其中 I_0, I 分别为在 N₂ 背景下和冲入 NO₂ 时得到的光强信息, N_L 为标准大气压的单位体积分子数, T, P 分别为实验条件下大气温度和压强, $\sigma(\lambda)$ 为卷积之后的吸收截面, L 为 Herriott 池的有效光程, c 即通过反演获得到的 NO₂ 浓度.

2.2 Herriott 型长光程吸收池设计

Herriott 池^[22] 由两个相距为 d 的凹面反射镜相对放置, 两个反射镜的曲率半径分别为 R_1, R_2 , 同时两个反射镜都带有离轴通孔. 光线从前反射镜上的小孔入射, 经过多次反射后从后反射镜上的小孔出射, 通常镜面上反射光斑会形成一个椭圆, 该椭圆以光轴为中心.

当坐标参量满足自再现时, 根据光线传输矩阵可以得到^[23]

$$\cos(K\pi/N) = \sqrt{g_1 g_2},$$

其中 K 为光线绕光轴旋转的次数 ($K < N$), N 为单个镜面上的反射光斑数. 对于本文中的反射镜, 由于 $R_1 = R_2 = R$, 相应的 $g_1 = g_2 = 1 - d/R$, 最后得到

$$d = R(1 - \cos\theta),$$

其中 $\theta = k\pi/N, 0 < \theta < \pi$.

当入射光线满足一定角度, 两个反射镜满足一定距离时将会在镜面上形成一个圆, 此时第 i 个反射光斑的位置可以用以下公式表示:

$$x_i = r \cos(i\theta),$$

$$y_i = r \sin(i\theta).$$

其中 x_i, y_i 为第 i 个光斑的位置, r 为在镜面上形成圆形光斑的半径. 在吸收池的设计中, 考虑因素主要包括: 一是池内径尽量小, 减小池壁吸附, 样品

交换时间; 二是实现 NO_2 检测的浓度下限是 $1 \mu\text{mol/mol}$. 基于这些因素, 首先从理论上分析设计了基于球面反射镜的 Herriott 型吸收池, 理论分析结果如图 1(a) 所示, 图 1(b) 和图 1(c) 为反射镜面上的光斑分布, 其中 $N = 15$, $R_1 = R_2 = 1000 \text{ mm}$, $d = 900 \text{ mm}$. 镜片直径为 25 mm , 允许通光口径

设为 20 mm , 所用材料为 BK7 玻璃, 光在吸收池内来回传输 29 次, 相应的有效光程为 26.1 m . 根据理论设计结果, 设计了如图 2 所示的吸收池. 针对吸收池测量 NO_2 时, NO_2 的强吸附性问题, 吸收池材料选用了防吸附性较好的聚四氟管, 其内径为 20 mm .

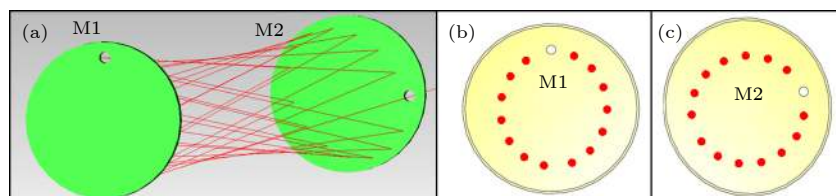


图 1 基于光学模拟软件的模拟结果

Fig. 1. Simulation results based on optical simulation software.



图 2 研制的 NO_2 测量吸收池实物图

Fig. 2. Photo of developed absorption cell for NO_2 measurement.

2.3 实验装置

基于光纤耦合宽带 LED 光源的 Herriott 池测量 NO_2 的实验装置如图 3 上半部分所示, 所使用的 LED 光源 (CL-P3WARB3) 功率为 3 W , 中心波长为 438.5 nm . 结合铝型材质量轻、成本低、散热性能较好的特点, 整个 LED 光源安装在一个铝型材散热片上. 由于 LED 光源发光面、发散角很大, 难于得到光束质量较好的准直光, 实现在吸收池内来回传输. 因此, LED 输出光直接耦合进入单模光纤, 以获得准直性更好的光输出, 光纤输出端的 LED 光通过透镜准直后进入光学多通吸收池. 由于光谱仪对 nW 量级的光功率就足够, 因此在 LED 光的光纤耦合过程中并不需要考虑耦合效率问题, 相反, 在本文工作中, 舍去了一般光纤耦合所使用的聚焦透镜, 避免光谱仪信号饱和. 光声光谱实验装置如图 3 下半部分所示, 函数发生器产生的方波输出至激光控制器实现对激光器的调制, 调制后的激光经含有特定气体的光声池后产生光声信号, 光声信号被麦克风检测, 然后经锁相放大器进行解调, 最后通过采集卡 (NI USB-6210) 进行采集. 图 4 是利用光谱仪 (HR2000, Ocean Optics)

测得的 LED 光在光纤耦合前后的归一化光强分布, 可以看出, 在光纤耦合前后 LED 光的光强分布没有发生变化, 这说明经单模光纤耦合的 LED 光谱没有发生变化. 实验中, LED 光首先从 M1 上的小孔入射, 经过在 M1 和 M2 之间来回反射 29 次后从 M2 上的出光孔出射, 聚焦透镜将出射光耦合进多模光纤 (芯径 $1000 \mu\text{m}$, 数值孔径 0.22), 随后进入光谱仪中, 光谱仪与电脑通过 USB 接口相连, 实验数据通过光谱仪自带的软件 (SpectraSuite) 进行采集. 为了利用多通池对光声池进行标定, 实验采用高纯氮气 ($\geq 99.999\%$, 南京特气) 与浓度为 $51 \mu\text{mol/mol}$ 的 NO_2/N_2 标准气体 (南京特气) 经过质量流量控制器 (D07 系列, 北方华创) 混合配置一系列不同浓度的 NO_2 气体, 然后依次通入多通池和基于 450 nm 激光二极管 (PL-TB450B) 的光声系统. 实验过程中, NO_2 浓度通过宽带 LED 的吸收谱进行实时测量, 而光声光谱仪记录相应的 NO_2 光声光谱信号.

3 结果与讨论

LED 光源的发射谱如图 5 中蓝色曲线所示, 其中心波长为 438.5 nm , 图中 $400\text{--}500 \text{ nm}$ 范围内的黑色曲线为 NO_2 的吸收截面. 实验中首先向多通池中冲入高纯氮气 ($> 99.999\%$) 采用光谱仪记录原始的无吸收的透射谱 I_0 , 随后将通过氮气稀释得到的不同浓度的 NO_2 分别通入多通池记录透射光谱 I . 由于光谱仪自身存在暗电流, 所以实验

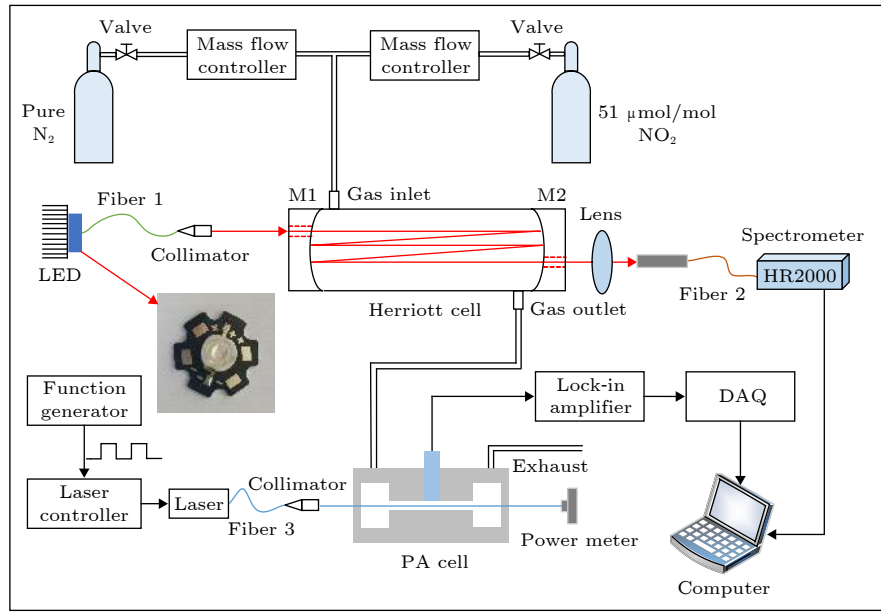


图 3 实验装置图

Fig. 3. Experimental setup.

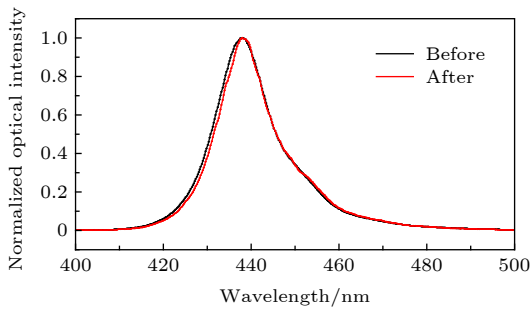


图 4 通过光纤耦合前后的归一化的光强分布

Fig. 4. Normalized light intensity distribution before and after fiber coupling.

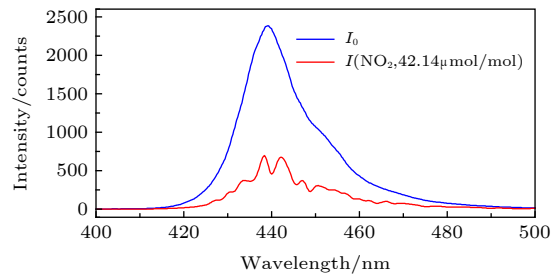


图 6 通过多通池后的光强分布, N₂(蓝线), NO₂(红线)

Fig. 6. Light intensity after passing the multi-pass cell in N₂(blue line) and in 42.14 μmol/mol NO₂(red line).

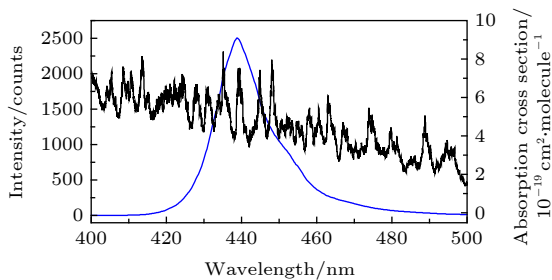


图 5 LED 的发射谱 (蓝线) 和 NO₂ 的吸收截面 (黑线)

Fig. 5. LED emission spectrum (blue line) and the absorption cross section of NO₂ (black line).

记录得到的透射光谱 I 和 I_0 均要求扣除暗电流, 然后再进行进一步的数据处理. 图 6 是在 400—500 nm 范围内利用氮气稀释之后得到的 42.14 μmol/mol NO₂ 和高纯 N₂ 的透射光谱, 光谱仪的采集时间为 1 s (积分时间 100 ms, 平均次数为 10 次), 平滑度

设置为 3.

图 7(a) 中蓝色曲线为实验测量得到的 NO₂ 吸收谱, 红色曲线是利用卷积之后的吸收截面与测量得到的吸收光谱通过非线性曲线拟合所获得的结果, 拟合浓度为 42.14 mmol/mol. 图 7(b) 为拟合得到的残差, 其中 $3\sigma = 0.02$, 信噪比为 40 (光谱范围内最大的吸收和拟合残差 3σ 之比), 由此得到的探测极限为 1 μmol/mol, 与设计的预期值相符. 由于 NO₂ 气体在实验过程中可能会吸附在气路管壁和池壁上 [19], 导致实际浓度会低于标气的浓度, 所以实际 NO₂ 的浓度并没有通过质量流量控制器的流速进行计算, 而是通过朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律进行反演. 同时考虑 NO₂ 的吸附性问题, 测量是在流动状态下信号达到稳定时开始测量记录.

图 8 是恒定浓度状态下测量得到的 NO₂ 浓度和对应的同步光声光谱信号, 两者显示了很好的一

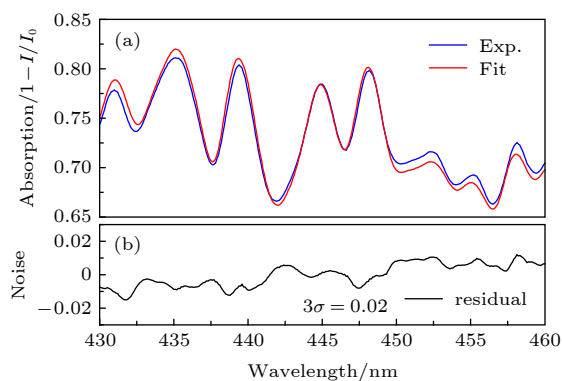


图 7 (a) 实验中 42.14 $\mu\text{mol/mol}$ NO_2 的吸收光谱 (蓝线) 及拟合光谱 (红线); (b) 拟合残差

Fig. 7. (a) Experimental absorption spectra of NO_2 (blue line) and the fitted absorption spectrum for 42.14 $\mu\text{mol/mol}$ NO_2 (red line); (b) fit residual.

致性, 其中宽带 LED 光谱测量得到的 NO_2 浓度平均值为 46.86 $\mu\text{mol/mol}$, 测量波动偏差为 0.053 $\mu\text{mol/mol}$, 仅为平均值的 0.11%, 表明建立的 NO_2 分析仪具有很高的测量精度. 光声信号的平均值为 4.79 mV, 信号波动标准偏差为 0.084 mV, 是测量平均值的 1.75%. 光声光谱的测量精度低于宽带 LED 吸收光谱测量结果, 这主要是因为测量是在流动下进行, 因此光声信号中引入了气体的流动噪声和外界环境噪声的影响, 通过数据降噪处理, 如卡尔曼滤波等可有效提高测量精度^[24]. 图 9 是建立的 NO_2 测量系统和 450 nm 的气溶胶吸收光声光谱仪同时测量不同浓度 NO_2 的结果. 纵坐标对应的是不同浓度 NO_2 的光声光谱信号, 横坐标是建立的 NO_2 测量系统所测量得到的 NO_2 浓度. 从中可以看出, 所测量 NO_2 浓度与光声光谱信号呈现出很好的线性关系, 线性度 $> 99.9\%$, 进一步表明了 NO_2 浓度测量结果的可靠性. 通过对光

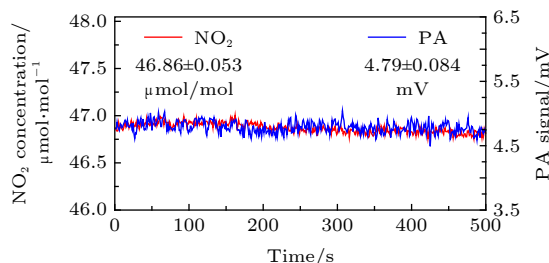


图 8 宽带 LED 光谱 (红线) 和光声光谱 (蓝线) 同时、连续测量 NO_2 结果

Fig. 8. NO_2 measurement continuously with broadband LED absorption spectroscopy (red line) and PA spectroscopy (blue line), simultaneously.

声信号- NO_2 浓度关系标定曲线的斜率进行功率归一化, 结合 450 nm 处的 NO_2 吸收光谱参数, 根据 NO_2 浓度计算出 NO_2 的吸收系数, 就可得到气溶胶吸收光声光谱仪的标定参数, 本工作中所使用的 450 nm 气溶胶吸收光声光谱仪的标定结果为 (即斜率) 0.95 $\text{nV}/(\text{mW}\cdot\text{Mm}^{-1})$.

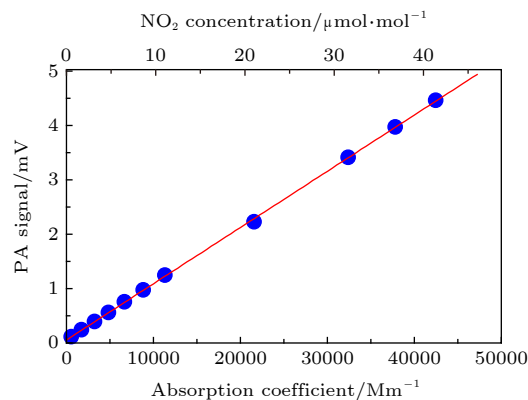


图 9 光声光谱仪的标定结果

Fig. 9. The calibration results of PA spectrometer.

4 结 论

针对 NO_2 气体吸收标定气溶胶吸收光声光谱仪时需要 NO_2 分析仪的需求问题, 建立了有效光程为 26.1 m 的吸收池, 并结合光纤耦合的宽带 LED 光源实现了 $\mu\text{mol/mol}$ 量级的高精度 NO_2 简便分析仪, 系统的探测灵敏度为 1 $\mu\text{mol/mol}$, 达到了预期要求, 对于约 50 $\mu\text{mol/mol}$ 的 NO_2 , 测量精度达到 0.1%, 满足了气溶胶吸收光声光谱仪的高精度标定需求. 建立的 NO_2 分析仪与 450 nm 的光声光谱仪同时测量一系列不同浓度的 NO_2 气体, 两者保持了很好的一致性, 进一步表明了所建立 NO_2 分析仪的可行性和可靠性. 建立的基于宽带 LED 光源和 Herriott 型多通池的 NO_2 测量系统, 具有价格低廉、结构简单和方便易用的特点, 能够满足气溶胶吸收光声光谱仪的标定需求, 该系统也可用于化工领域对 NO_2 的快速分析测量.

参考文献

- [1] Jacobson M Z 2001 *Nature* **409** 695
- [2] Ramanathan V, Carmichael G H 2008 *Nat. Geosci.* **1** 221
- [3] Ackerman A S, Toon O B, Stevens D E, Heymsfield A J, Ramanathan V, Welton E J 2000 *Science* **288** 1042
- [4] Lohmann U, Feichter J 2005 *Atmos. Chem. Phys.* **5** 715
- [5] Ajtai T, Filep Á, Schnaiter M, Linke C, Vragel M, Bozóki Z, Szabó G, Leisner T 2010 *J. Aerosol Sci.* **41** 1020

- [6] Sheridan P J, Arnott W P, Ogren J A, Andrews E, Atkinson D B, Covert D S, Moosmüller H, Petzold A, Schmid B, Strawa A W, Varma R, Virkkula A 2005 *Aerosol Sci. Technol.* **39** 1
- [7] Petzold A, Schloesser H, Sheridan P J, Arnott W P, Ogren J A, Virkkula A 2005 *Aerosol Sci. Technol.* **39** 40
- [8] Tomberg T, Vainio M, Hieta T, Halonen L 2018 *Sci. Rep.* **8** 1848
- [9] Havey D K, Bueno P A, Gillis K A, Hodges J T, Mulholland G W, Zee R D, Zachariah M R 2010 *Anal. Chem.* **82** 7935
- [10] Liu K, Guo X Y, Yi H M, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *Opt. Lett.* **34** 1594
- [11] Liu K, Mei J X, Zhang W J, Chen W D, Gao X M 2017 *Sens. Actuator, B* **251** 632
- [12] Liu Q, Huang H H, Wang Y, Wang G S, Cao Z S, Liu K, Chen W D, Gao X M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 064205
- [13] Tian G X, Moosmüller H, Arnott W P 2009 *Aerosol Sci. Technol.* **43** 1084
- [14] Lack D A, Lovejoy E R, Baynard T, Pettersson A, Ravishankara A R 2006 *Aerosol Sci. Technol.* **40** 697
- [15] Arnott W P, Moosmüller H, Walker J W 2000 *Rev. Sci. Instrum.* **71** 4545
- [16] Wu T, Zhao W X, Li J S, Zhang W J, Chen W D, Gao X M 2008 *Spectrosc. Spectr. Anal.* **28** 2469 (in Chinese) [吴涛, 赵卫雄, 李劲松, 张为俊, 陈卫东, 高晓明 2008 *光谱学与光谱分析* **28** 2469]
- [17] Dong M L, Zhao W X, Cheng Y, Hu C J, Gu X J, Zhang W J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 060702 (in Chinese) [董美丽, 赵卫雄, 程跃, 胡长进, 顾学军, 张为俊 2012 *物理学报* **61** 060702]
- [18] Wu T, Zhao W X, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2008 *Appl. Phys. B* **94** 85
- [19] Gherman T, Venables D S, Vaughan S, Orphai J, Ruth A A 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 890
- [20] Liu K, Lewicki R, Tittel F K 2016 *Sens. Actuator, B* **237** 887
- [21] The HITRAN database: <http://hitran.iao.ru> [2019-2-25]
- [22] Herriott D, Kogelnik H, Kompfner R 1964 *Appl. Opt.* **3** 523
- [23] Robert C 2007 *Appl. Opt.* **46** 5408
- [24] Fang B, Zhao W X, Xu X Z, Zhou J C, Ma X, Wang S, Zhang W J, Venables D S, Chen W D 2017 *Opt. Express* **25** 26910

NO₂ measurement using fiber coupled broadband LED source combining a Herriott multi-pass cell*

Cao Yuan¹⁾²⁾ Tian Xing²⁾ Cheng Gang²⁾ Liu Kun^{2)†} Wang Gui-Shi²⁾
 Zhu Gong-Dong²⁾ Gao Xiao-Ming^{1)2)‡}

1) (*School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)
 (Received 25 February 2019; revised manuscript received 13 May 2019)

Abstract

An NO₂ sensor based on a fiber coupled broadband LED source with a Herriott multi-pass cell is developed and demonstrated for calibrating aerosol absorption photoacoustic (PA) spectrometer. At first, a Herriott multi-pass cell with an effective optical path of 26.1 m is designed based on the theory of light transmission, for increasing the light absorption of NO₂ in the cell. It is difficult to obtain a high-quality beam of LED by using the conventional collimating method that enables the collimated output beam to transmit back and forth in the multi-pass cell, due to the large emitting surface and divergence angle of the LED. So, in the present work, the emission of the LED is coupled into a single model fiber, and then collimated by using a lens. The LED spectrum does not change before and after fiber coupling. The collimated beam with a central wavelength of 438.5 nm is coupled into the multi-pass cell. The output beam passing through the multi-pass cell is detected by using a spectrometer for retrieving the NO₂ concentration. Finally, an expected concentration detection limit of 1 μmol/mol (3σ) is achieved within 1 s acquisition time and the signal-to-noise ratio (SNR) is 40. By analyzing the result measured with 46 μmol/mol NO₂, a measurement precision of 0.1% is achieved. In order to calibrate the aerosol absorption PA spectrometer, the NO₂ sensor and the aerosol absorption PA spectrometer based on 450 nm are used to measure different concentrations of NO₂, simultaneously. The results show that the measured NO₂ concentration has a good linear relationship with the PA spectrum signal, and the linearity is better than 99.9%. This good linear relationship further shows the feasibility and reliability of the NO₂ sensor. The slope of calibration curve after normalizing the power is 0.95 nV/(mW·Mm⁻¹). Using this calibration result, the PA signal measured with aerosol absorption PA spectrometer is transformed into the absorption coefficient. The developed NO₂ measuring system based on a broadband LED light source and Herriott multi-pass cell has the advantages of low cost, simple structure and easy use. It can be used to calibrate the aerosol absorption PA spectrometer, and also to measure NO₂ in industry.

Keywords: broadband LED source, absorption cell, broadband absorption spectroscopy, nitrogen dioxide

PACS: 42.15.Dp, 42.62.Fi, 42.68.Jg, 43.40.+s

DOI: 10.7498/aps.68.20190243

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41475023, 41575030, 61775221).

† Corresponding author. E-mail: liukun@aiofm.ac.cn, xmgao@aiofm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liukun@aiofm.ac.cn, xmgao@aiofm.ac.cn