

基于连续量子级联激光器的 1103.4 cm^{-1} 处 NH_3 混叠吸收光谱特性研究

李梦琪 张玉钧 何莹 尤坤 范博强 余冬琪 谢皓 雷博恩 李潇毅 刘建国 刘文清

NH_3 aliasing absorption spectra at 1103.4cm^{-1} based on continuous quantum cascade laser

Li Meng-Qi Zhang Yu-Jun He Ying You Kun Fan Bo-Qiang Yu Dong-Qi Xie Hao Lei Bo-En Li Xiao-Yi Liu Jian-Guo Liu Wen-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 074201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191832

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191832>

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

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>

太赫兹量子级联激光器频率梳的色散

Group velocity dispersion analysis of terahertz quantum cascade laser frequency comb
物理学报. 2019, 68(10): 109501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190217>

基于单个量子级联激光器的大气多组分测量方法

Detection of atmospheric multi-component based on a single quantum cascade laser
物理学报. 2017, 66(9): 094203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.094203>

基于 7.6 m 量子级联激光的光声光谱探测 N_2O 气体

Detection of nitrous oxide by resonant photoacoustic spectroscopy based on mid infrared quantum cascade laser
物理学报. 2018, 67(8): 084201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172696>

太赫兹量子级联激光器中有源区上激发态电子向高能级泄漏的研究

Electrons leakage from upper laser level to high energy levels in active regions of terahertz quantum cascade lasers
物理学报. 2019, 68(2): 021101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181882>

基于连续量子级联激光器的 1103.4 cm^{-1} 处 NH_3 混叠吸收光谱特性研究*

李梦琪¹⁾²⁾ 张玉钧^{1)†} 何莹¹⁾ 尤坤¹⁾ 范博强¹⁾²⁾ 余冬琪¹⁾²⁾
 谢皓¹⁾²⁾ 雷博恩¹⁾²⁾ 李潇毅¹⁾ 刘建国¹⁾²⁾ 刘文清¹⁾²⁾

1) (中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学, 合肥 230026)

(2019年12月3日收到; 2020年1月14日收到修改稿)

由于 NH_3 在大气气溶胶化学中具有重要作用, 所以快速和精确反演 NH_3 浓度对环境问题非常重要. 本文以 $9.05 \mu\text{m}$ 的室温连续量子级联激光器 (quantum cascade laser, QCL) 作为光源, 采用波长扫描直接吸收可调谐二极管激光吸收光谱 (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) 技术, 研究了 QCL 在 1103.4 cm^{-1} 的光谱特性, 获得了激光器控制的温度电流与波长的关系. 设计了 QCL 二级温控的低压实验平台, 测量氨气在 1103.4 cm^{-1} 处的 6 条混叠吸收线, 在降低压强的情况下谱线展宽变小, 使混叠光谱分离, 由此计算各条吸收线的线强, 进一步对测量不确定度进行分析. 针对混叠严重的光谱提出了低压分离单光谱精确反演气体浓度的方法, 并进行了实验验证. 通过与 HITRAN 数据库进行结果对比, 得出氨气在 1103.4 cm^{-1} 的实验测量线强值与数据库偏差为 2.71%—4.71%, 实验测量线强值的不确定度在 2.42%—8.92%, 极低压条件下反演浓度与实际值的偏差在 1%—3%.

关键词: 激光吸收光谱, 量子级联激光器, 线强, 浓度反演

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.69.20191832

1 引言

近 20 年来, 我国的氨气排放量居全球之首^[1]. 氨气是大气中仅次于 N_2O 的碱性微量气体, 会影响区域空气的质量和大气能见度, 并导致一系列的环境问题^[2-5]. 同时, 氨气极易溶于水, 并具有腐蚀性, 吸入过量氨会对人体的器官功能产生影响, 引起中毒及器官损伤, 危害人类身体健康^[6]. 因此, 氨气排放特性对研究全球氮循环、气候变化和大气污染情况、保护人类健康具有重要意义.

新兴的热电 (thermoelectrics, TE) 冷却分布反馈 (distributed-feedback, DFB) 连续波 (continuous wave, CW) 量子级联激光器 (quantum cascade laser, QCL) 能在室温下长期工作, 可用于在中红外光谱区域构建紧凑、灵敏的痕量气体传感器^[7]. 可调谐二极管激光吸收光谱 (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) 技术利用可调谐半导体激光器的波长可调谐特性扫描气体分子的单根或多根特征吸收谱线, 获得待测气体的特征吸收光谱, 从而对待测气体进行定量分析, 具有光谱分辨率较高、装置简单、便于操作、数据处理较

* 国家自然科学基金青年项目 (批准号: 41805124)、中国科学院仪器设备研制项目 (批准号: YJKYYQ20190051)、安徽省重点研究和开发计划 (批准号: 201904a07020093) 和安徽省自然科学基金面上项目 (批准号: 1808085MD107) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn

简单等优点, 比较适用于各种波段较强吸收线的线参数测量^[8,9]. 将这种技术与有效的中红外光源相结合, 利用分子固有振动能级在中红外波段的基频吸收, 可以检测大气中 10^{-9} 甚至 10^{-20} 量级的痕量气体.

近年来, 国内外发表了多篇关于利用 TDLAS 技术进行 NH_3 光谱参数测量的报道. Webber 等^[10] 利用 TDLAS 技术测量了适用于环境监测和燃烧产物监测的 6667 cm^{-1} 附近的 6 条 NH_3 较强吸收线的线强并与其他文献中的测量值进行了对比; Xu 等^[11] 利用外腔可调谐二极管激光器测量了 $6460\text{—}6522 \text{ cm}^{-1}$ 的 NH_3 光谱参数并与傅里叶变换红外光谱技术对比, 得出前者灵敏度更高的结论; Jia 等^[12] 利用 TDLAS 技术测量了 6667 cm^{-1} 附近 20 条 NH_3 强吸收线并得到了它们的线强、自展宽和空气展宽系数; Sur 等^[13] 利用 TDLAS 技术, 采用 2 个量子级联激光器, 测量了 962 cm^{-1} 附近的 NH_3 的 ν_2 谱带的 Q 支跃迁, 得到了吸收线的线强及温度依赖线宽系数; Romh 等^[14] 在室温下测量得到了 $6369\text{—}6578 \text{ cm}^{-1}$ 波长范围的氨气同位素 ($^{15}\text{NH}_3$) 的吸收光谱参数; Yang 等^[15] 基于 TLAS 的氨传感器, 使用 5 m HWG 作为气室, 利用直接吸收光谱技术, 对位于 1046.4 cm^{-1} 处的无干扰 NH_3 吸收线进行检测, 并通过 HITRAN 数据库的模拟模型拟合测得的谱线获得了 NH_3 浓度.

在之前的报道中, 鲜见关于 NH_3 在 1103.4 cm^{-1} 处吸收线测量的报道. 而 1103.4 cm^{-1} 范围的部分吸收线强度较强, 其他气体吸收线对其干扰影响较小, 适用于 NH_3 高灵敏监测. 因此, 本文设计了二级温控的低压光谱检测平台, 测量了 NH_3 在 1103.4 cm^{-1} 波段范围的吸收光谱, 通过混叠光谱分离获得了多条吸收线的线强参数, 提出利用低压分离单光谱进行浓度精确反演的新方法, 并进行了方法验证.

2 原理

根据 Lambert-Beer 定律, 当红外光通过一段气体介质时, 由于气体吸收, 光强会发生衰减,

$$I_t(v) = I_0(v) \exp(-k_v L), \quad (1)$$

式中, $I_0(v)$ 为入射光强 (单位: mW), $I_t(v)$ 为透射光强 (单位: mW), v 为入射光的频率 (单位: cm^{-1}), L 为有效吸收光程 (单位: cm), k_v 为光谱吸收系数^[16]

(单位: cm^{-1}). 对于单一气体的单一跃迁而言,

$$k_v = S(T) \phi(v) P m, \quad (2)$$

其中, $S(T)$ 为温度 T 时的吸收线强 (单位: $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$), P 为气体压强 (单位: atm), m 为气体浓度, $\phi(v)$ 为吸收线的归一化线型函数 (单位: cm).

吸光度可用于描述待测气体的吸收特性, 定义吸光度 α_v 为

$$\alpha_v = \ln \left[\frac{I_0(v)}{I_t(v)} \right] = k_v L = S(T) \phi(v) P m L. \quad (3)$$

对吸光度 α_v 进行积分得到积分吸光度 A 为

$$A = \int a_v dv = S(T) P m L. \quad (4)$$

由此可见, 单一跃迁的积分吸光度面积将随压力呈线性变化^[17]. 因此, 将吸光度信号进行归一化处理, 对不同压力下的测量结果 (积分吸光度与光程和浓度乘积的商) 进行线性拟合, 通过计算斜率即可得到线强数据, 如公式 (5) 所示.

$$S_T = \frac{A}{P m L}. \quad (5)$$

针对 (5) 式得到的实验线强数据, 采用不确定度反映其可信赖程度. 不确定度是指由于测量误差的存在, 对被测量值的不能肯定的程度. 它是测量结果质量的指标. 不确定度越小, 所述结果与被测量的真值越接近, 从而质量越高, 水平越高, 其使用价值越高. 假使 (5) 式中各变量相互独立, 则实验线强的不确定度计算如下^[18]:

$$\Delta S = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)^2 \Delta_A^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)^2 \Delta_P^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)^2 \Delta_m^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)^2 \Delta_L^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)^2 \Delta_T^2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

通过锯齿扫描信号改变激光器的注入电流来对激光器的波长进行调谐, 激光通过测量的气体介质被探测器检测, 得到信号谱线. 通过对谱线上没有气体吸收的区域进行低阶的多项式拟合, 可以得到近似的初始激光强度, 由这 2 个强度能够得到随时间变化的吸光度, 再由公式 (7) 可反演气体浓度. 吸收谱线的线型主要分为洛伦兹线型、高斯线型和 Voigt 线型 3 种, 在常温低压状态下 ($10\text{—}50 \text{ torr}$), 吸收线为 Voigt 线型^[19–22],

$$m = \frac{A}{S_T PL}. \quad (7)$$

由 HITRAN 数据库知, 在大气压力下, 1103.4 cm^{-1} 附近相邻且吸收强度高的 6 条 NH_3 吸收线及主要参数如表 1 所示:

由表 1 可知, NH_3 在 1103.4 cm^{-1} 附近相邻 2 个吸收线的中心距离小于它们的展宽系数, 6 根吸收线重叠形成混叠光谱. 为实现谱线分离, 便于浓度反演和光谱线强参数测量, 本文使用降压方法, 测量氨气在低压条件下的吸收情况.

3 实验系统及测量结果

实验使用 AdTech optics 的连续 DFB QCL 激光器作为光源进行测量, 其具有标准的高热负荷 (high heat load, HHL) 封装, 边模抑制比为 30 dB, 并外加底座 LSM-HL0111. 温度控制器 LDT-5500B 和电流源 LDX-3232 分别用于控制

QCL 的温度和电流输出, 函数发生器 (Tektronics, AFG3022B) 向电流驱动器提供锯齿波扫描信号调谐激光稳定输出. 激光束发射穿过气池中心, 由中红外探测器 (MCT-13-1.0) 采集光信号并放大处理后输出. 来自检测器的信号由示波器 (SIGLENT, SDS1102CNL) 记录. 实验配置如图 1 所示.

实验气路如图 2 所示, 由电容式薄膜真空计 CDG-800(采用陶瓷膜片增加抗腐蚀能力), 有效光程长度为 15 cm 的单程不锈钢气体池 (两端窗片材料是硒化锌, 带 3°斜角以防止干涉现象的产生, 并内喷特氟龙涂料以减少氨气的吸附性), 气体流量计 MF5706, 真空泵 JH-VYB-110 和 Swagelok 低压耐腐蚀气阀和光滑的不锈钢管道连接构成. 气路其中一端通过流量计连接标准气瓶, 控制匀速缓慢通气; 另一端经过单向阀连接真空泵, 抽气后静置 20 min 再读数. 实验前采用 SWAGelok 检漏液 (MS-SNOOP-8OZ) 对气路进行检测, 发现无明显泄漏后开始实验.

表 1 NH_3 吸收线及主要参数
Table 1. NH_3 absorption line and main parameters.

同位素 Isotopologue	波数 ν/cm^{-1}	线强 $S/(\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2}))$	空气展宽 $\gamma_{\text{air}}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$	自展宽 $\gamma_{\text{self}}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$	爱因斯坦系数 A/s^{-1}
$^{14}\text{NH}_3$	1103.43047	7.119×10^{-20}	0.0875	0.452	7.183
$^{14}\text{NH}_3$	1103.43432	6.131×10^{-20}	0.0933	0.521	5.263
$^{14}\text{NH}_3$	1103.44122	1.514×10^{-19}	0.0818	0.388	8.654
$^{14}\text{NH}_3$	1103.46978	7.756×10^{-20}	0.0763	0.328	9.694
$^{14}\text{NH}_3$	1103.47951	8.172×10^{-20}	0.0994	0.595	2.877
$^{14}\text{NH}_3$	1103.48575	7.824×10^{-20}	0.071	0.274	10.32

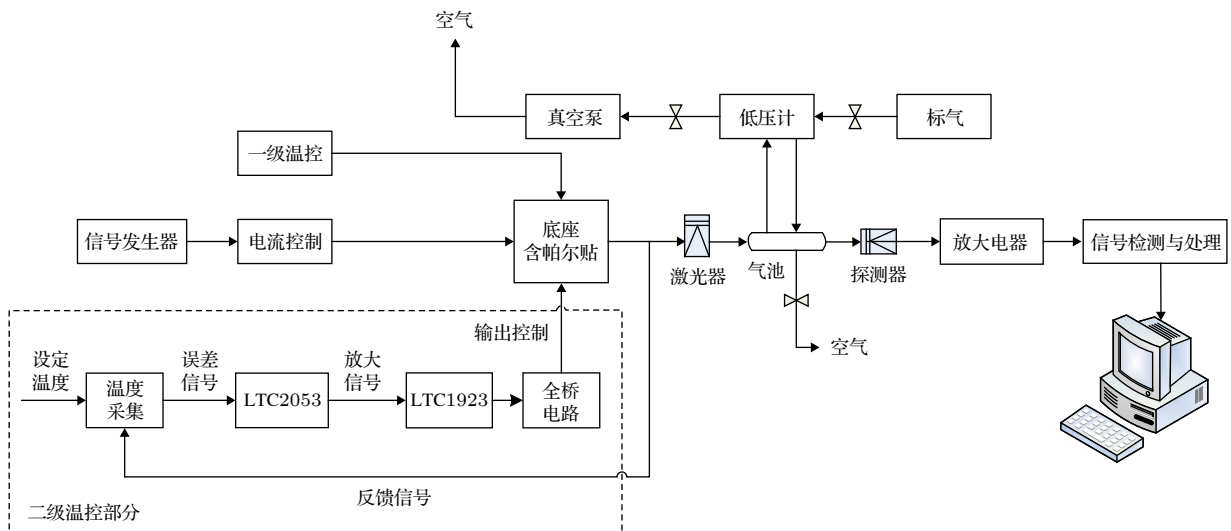


图 1 QCL 特性测量实验装置简图

Fig. 1. QCL characteristic measurement experimental device diagram.

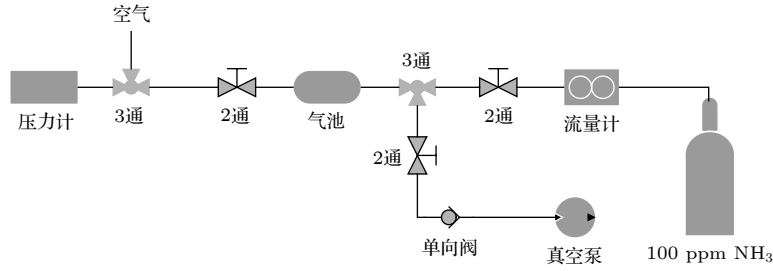


图2 实验气路图

Fig. 2. Experimental gas path diagram.

当激光器长期工作时, 由于 QCL 激光器的实际温度调谐范围小 (大约在 25—35 °C), 当设定温度值逼近温度调谐范围边界时, 激光器的温度无法长时间稳定在设定值 (图 3(a)). 因此需要优化局部散热及控温功能. 为了扩大调谐范围, 提高系统测量的长期稳定性, 利用 LTC1923 脉宽调制器为主芯片设计了二次温度控制电路模块. 加二级温控功能后, 激光器温度可调谐范围增大到 15—42 °C, 且能长期稳定在 0.01 °C 范围内不变, 激光器输出波长无明显漂移 (14 d 后), 如图 3(b) 所示.

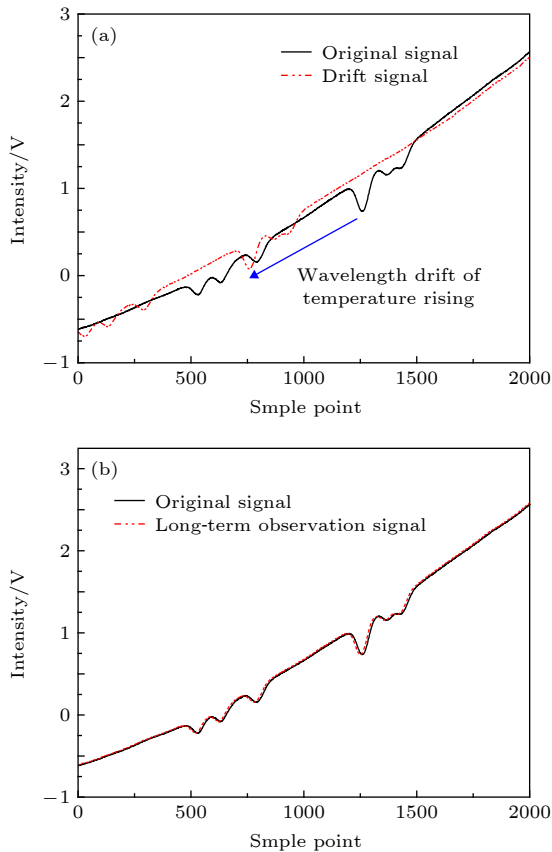


图3 (a) 未加二级温控时信号漂移 (b) 加二级温控后的信号稳定输出

Fig. 3. (a) Signal drift without secondary temperature control; (b) signal stable output after adding temperature control.

图 4 显示了氨气浓度为 100 ppm, 锯齿波扫描信号频率为 50 Hz, 峰峰值为 0.1 V, 占空比为 9:1 的常压情况下, 不同电流和工作温度下 QCL 的中心波长位置.

由图 4 可知, QCL 的中心波长随温度和电流的增大而线性增大, 温度调谐系数为 0.83 nm/K, 电流调谐系数为 84 nm/A. 由于实验需要测定 1103.4 cm⁻¹ 附近的吸收线, 故应设定温度为 33.8 °C, 电流为 400 mA 左右.

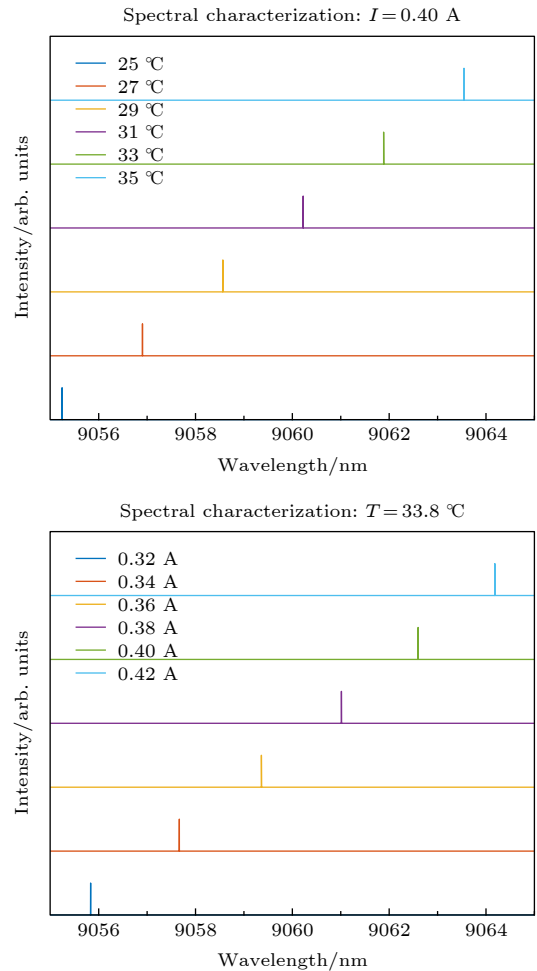


图4 QCL 的温度、电流与波长的关系

Fig. 4. The temperature, current and wavelength of QCL.

常压下 (760 torr) 氨气在 1103.4 cm^{-1} 附近的吸收情况如图 5(a) 所示. 此时吸收谱线已连接成片, 无法分辨. 为了获得各条吸收谱线, 调节锯齿波扫描信号为 1 kHz , 峰峰值为 0.060 V , 占空比为 $9:1$, 利用真空泵不断降低压强至 25.4 Torr 时, 相邻吸收谱线逐渐分离至清晰可见, 图 5(b) 显示了压强分别为 $25.4, 19.7, 12.6, 8.5$ 和 3.2 Torr 下的氨气特征吸收光谱信号.

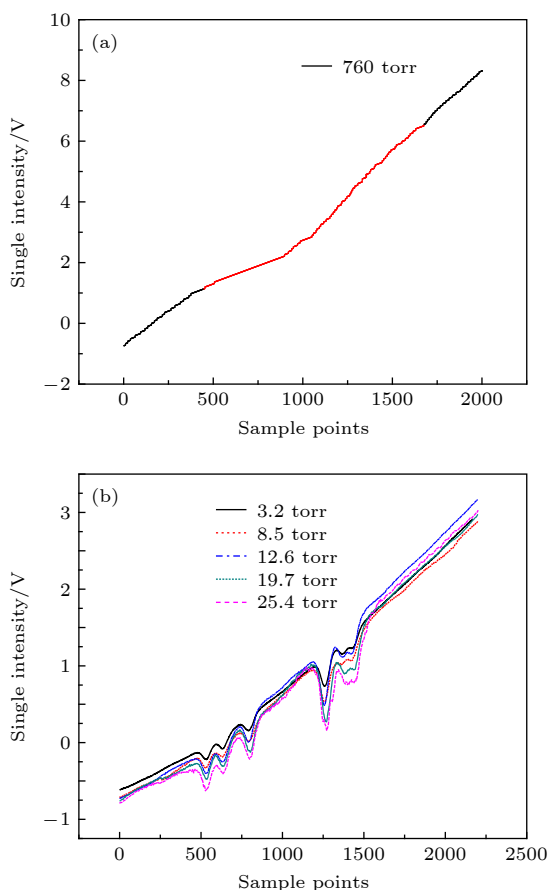


图 5 (a) 常压下氨气特征吸收光谱信号 (b) 不同压力下氨气特征吸收光谱信号

Fig. 5. (a) Characteristic absorption spectrum signal of ammonia gas under normal pressure; (b) characteristic absorption spectrum signal of ammonia gas under different pressure.

由图 5 可见, 相邻 6 条吸收谱线会随着压力减小逐渐分离开来, 且吸收谱线的展宽随压强降低而减小. 通过提取吸光度信号, 进行时域-频域转换, 再进行 Voigt 线型的多线拟合得到了各条吸收线的拟合结果 (图 6).

由图 6 可以看出, 线型拟合的一致性较好, 随着压力的降低, 混叠光谱分离得愈明显, 各条独立

光谱的获取准确性越高, 以测量得到的低压吸光度信号计算线型拟合残差, 在 3.2 torr 的压力之下计算的拟合残差约为 2.42% . 同理对实验中一组压力条件下的拟合残差进行计算, 整体在 $2.42\% - 8.92\%$. 压力越低, 光谱越明晰, 多线拟合的整体残差越小.

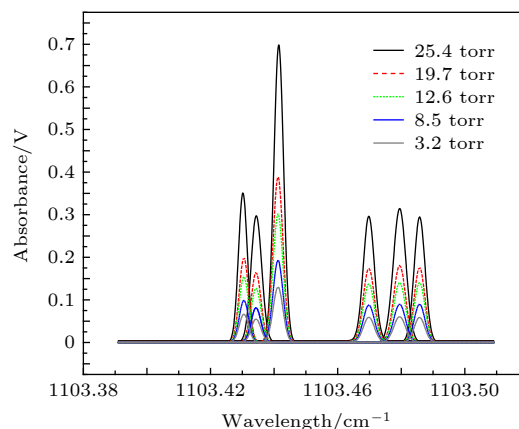


图 6 不同压力下各条吸收线拟合结果

Fig. 6. Fitting results of various absorption lines under different pressures.

4 实验结果分析

4.1 线强计算与不确定度分析

根据公式 (2) 计算 A/mL 与 P 的线性拟合结果, 斜率代表不同位置处的吸收线强, 以 1103.43047 和 $1103.48575 \text{ cm}^{-1}$ 为例 (图 7).

计算上述实验得到的 6 条氨气吸收线强, 并将其与 HITRAN 数据库进行对比 (表 2). 低压实验所测得的线强数据与 HITRAN 数据库中线强数据偏差在 $2.71\% - 4.71\%$; 1103.43047 和 $1103.43432 \text{ cm}^{-1}$ 这 2 条吸收线在极低压条件下仍有部分交叠, 造成了多线拟合时偏差相对较大.

表 2 实验测量线强与 HITRAN 数据库对比分析
Table 2. Comparison of experimental measurement line strength and HITRAN database.

ν_0/cm^{-1}	$S_H/\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$	$S_M/\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$	$E/\%$
1103.43047	1.78339	1.70439	4.43
1103.43432	1.53589	1.46362	4.71
1103.44122	3.79275	3.6901	2.71
1103.46978	1.94297	1.87825	3.33
1103.47951	2.04718	1.97089	3.73
1103.48575	1.96001	1.88383	3.89

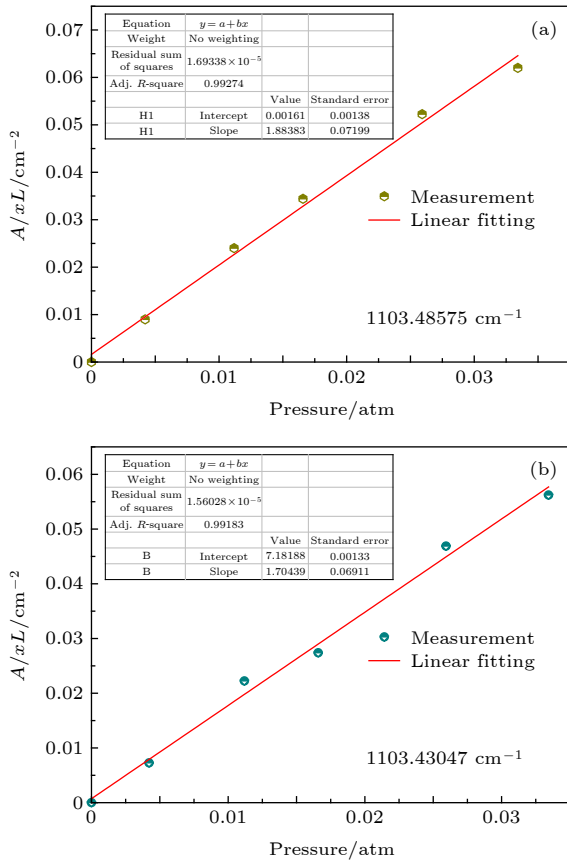


图 7 实验测量的各吸收线的光谱线强值

Fig. 7. Spectral line strength values of each absorption line measured by experiment.

表中, ν_0 为无压力频移时的中心频率 (源自 Hitran); S_H 为 Hitran 数据库线强值, S_M 为测量得到的线强值; E 为测量值和 Hitran 值的相对偏差.

根据不确定度的公式 (6) 可知, 测量中线强的不确定度和吸光度、压力、浓度、光程、温度有关, 因此分析各个参数, 得到实验中的不确定度与误差分析如下: 抽气过程中由于氨气的吸附性, 真空泵无法将气体池抽至绝对真空, 这样引入的浓度值误差为 $10/5000 = 0.2\%$ [23]; 根据各实验器材的说明参数可得电容式薄膜真空计测量值的不确定度为读数的 0.15% (忽略气路泄露的影响), 温度测量的不确定度为 0.1%, 实验中气池有效测量光程的不确定度为 0.2% (这里忽略由于充入氨气后导致气

体池内折射率的变化、窗片的折射以及低压下微小形变导致的光程的微小变化); 混叠吸收线提取积分吸光度不确定度的大致范围在 2.42%—8.92% (忽略时域频域的转换误差).

根据以上线强计算和不确定度与误差分析, 得到了 1103.4 cm^{-1} 附近的混叠的 6 条氨气吸收线的线强测量不确定度 (表 3). 由公式 (7) 可计算得到实验线强范围为 $2.44\% \leq \Delta S \leq 8.93\%$, 大于一般单根谱线线强 ($< 5\%$), 这是光谱混叠的结果; 线强测量的不确定度主要和混叠吸光度的分离和提取有关.

其中, ΔA 是计算得到的积分吸光度的不确定度, ΔP 是实验压强的不确定度, Δm 是实验浓度的不确定度, ΔL 是实验有效光程的不确定度, ΔT 是实验温度的不确定度.

4.2 混叠光谱的浓度反演方法研究

当吸收段有光谱重叠时, 通常将该吸收段所有吸收线线强之和作为 S_T , 重叠的吸光度信号直接线型拟合作为总吸光度, 然而实验数据和现有研究表明, 这种近似方法包含了原本无“吸收”区域, 具有不可忽视的相对误差. 研究表明 [24], 将 2 条部分重叠的谱线视为单条谱线时所得到的压致展宽线宽与实际值的相对误差 ε , 与实际线宽和中心位置距离有关, 在中心位置距离小于 20 MHz 时, 谱线重叠部分越多, 这种误差就越大, 因此本文提出了采用降低压强分离单光谱的算法, 依次计算单一吸收线的积分吸光度反演气体浓度, 再求平均值 ((8) 式). 根据实验比较, 发现此种方法具有可行性.

低压条件下, n 条吸收线全部分离后, 气体浓度可以表示为

$$m = \frac{1}{nPL} \left(\frac{A_1}{S_1} + \frac{A_2}{S_2} + \dots + \frac{A_n}{S_n} \right). \quad (8)$$

其中, A_1, A_2, \dots, A_n 是每条吸收线对应的积分吸光度; S_1, S_2, \dots, S_n 是每条吸收线线强. 以实验测量的 100 ppm 氨气在不同气压下的特征光谱结合 HITRAN 数据库的线强和实验测量线强, 利用不

表 3 混叠光谱线强测量不确定度

Table 3. Uncertainty in the measurement of the intensity of the overlapping spectral line.

	积分吸光度的 不确定度 $\Delta A/\%$	压强的不 确定度 $\Delta P/\%$	浓度的不 确定度 $\Delta m/\%$	光程的不 确定度 $\Delta L/\%$	温度的不 确定度 $\Delta T/\%$	线强的不 确定度 $\Delta S/\%$
min	2.42	0.15	0.2	0.2	0.1	2.44
max	8.92					8.93

表 4 实验测量线强反演浓度与 HITRAN 数据库线强反演浓度作对比分析

Table 4. Contrast analysis of experimentally measured line strong inversion concentration and HITRAN database line strong inversion concentration.

实验气压/ torr	HITRAN数据库线强 反演浓度 m_1 /ppm	实验测量线强反演 浓度 m_2 /ppm	m_1 与实际浓度 偏差/%	m_2 与实际浓度 偏差/%
3.2	104.98	102.55	4.98	2.55
8.5	103.89	101.94	3.89	1.94
12.6	102.90	101.40	2.90	1.40
19.7	103.08	101.07	3.08	1.07
25.4	103.22	101.00	3.22	1.00
31.8	106.23	102.88	6.23	2.88
90.7	108.53	104.91	8.53	4.91
760	108.86	104.93	8.86	4.93

表 5 不同压力、标气浓度的比较结果

Table 5. Comparison results of different pressure and standard gas concentrations.

压力 P /torr	反演浓度 m_1, m_2 /ppm	标气浓度 m /ppm					
		3.2	8.5	12.6	19.7	25.4	760
151.68	m_1	156.68	155.32	154.73	154.79	154.81	159.62
	m_2	154.12	153.54	153.05	152.77	152.70	155.48
202.00	m_1	207.13	206.67	205.14	205.45	205.86	210.97
	m_2	205.25	204.73	204.29	203.88	203.82	207.06
250.34	m_1	256.08	255.03	254.26	254.45	254.71	260.25
	m_2	254.37	253.79	253.25	252.91	252.86	256.61
413.00	m_1	420.47	419.73	418.18	418.55	418.94	423.77
	m_2	419.65	418.33	417.61	416.87	416.76	420.51

分离混叠谱线的方法和低压分离单光谱反演浓度的方法分别由 (7) 和 (8) 式反演常压和其他较低压力下的气体浓度, 并比较相对偏差, 结果如表 4 所示.

由表 4 可知, 极低压条件下 (3.2—25.4 Torr) HITRAN 数据库线强反演浓度与实际值偏差约在 3%—5%, 实验测量线强反演浓度与实际值偏差约在 1%—3%, 略小于 HITRAN 数据库的计算值. 此时, 计算值与实际值的偏差随压力的升高而降低; 当压力从 31.8 Torr 开始逐渐向常压升高时, 计算值与实际值的偏差随压力的升高而增大, 计算值最接近实际值时的压力值在 19.7—25.4 Torr 之间; 当压力值小于 90.7 Torr 时, 使用低压分离单光谱反演浓度方法计算的偏差值比常压的不分离混叠谱线方法的偏差值小.

选择不同浓度的标气重复上述实验步骤, 实验结果如表 5 所示:

显然, 对不同浓度气体, 低压条件下的计算偏差都明显小于常压下的偏差. 因此, 相比于常用的

不分离混叠谱线的方法, 低压分离单光谱谱线反演浓度方法准确性更高.

5 结 论

本文基于 TDLAS 技术, 对中心波长为 9.05 μm 的室温连续 QCL 激光器的调谐特性进行研究, 搭建了低压实验平台, 通过降低压强实现了氨气 1103.4 cm^{-1} 处 6 条混叠光谱的高灵敏检测, 计算了各条吸收线的线强并分析了实验线强的不确定度, 进行了浓度反演. 分析结果表明, 实验线强值与 HITRAN 数据库中的值相差 2.71%—4.71%, 线强测量的不确定度主要和混叠吸光度的分离和提取有关, 约在 2.42%—8.92%, 极低压条件下实验线强反演浓度计算偏差约在 1%—3%, 而 HITRAN 数据库中的线强值反演浓度计算偏差约在 3%—5%, 以上结果均表明本次实验数据可靠. 使用不分离混叠谱线的方法与低压分离单光谱谱线方法分别反演浓度并进行对比, 发现低压分离单光

谱谱线反演浓度值与原浓度偏差更小, 准确性更高, 这对于提高环境监测等领域中气体浓度反演精度具有重要意义。

参考文献

- [1] He Y 2017 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [何莹 2017 博士学位论文(合肥: 中国科学技术大学)]
- [2] Gu B J, Ju X T, Chang J, Ge Y, Vitousek P M 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112** 8792
- [3] Fowler D, Coyle M, Skiba U, Sutton M A, Voss M 2013 *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.* **368** 0164
- [4] Vitousek P M, Menge D N L, Reed S C, Cleveland C C 2013 *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.* **368** 0119
- [5] Bhattacharyya P, Roy K S, Neogi S, Adhya T K, Rao K S, Manna M C 2012 *Soil Tillage Res.* **124** 119
- [6] Wang F, Huang Q X, Li N, Yan J H, Chi Y, Cen K F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3867 (in Chinese) [王飞, 黄群星, 李宁, 严建华, 池涌, 岑可法 2007 物理学报 **56** 3867]
- [7] Tao L, Sun K, Miller D J, Khan M A, Zondlo M A 2012 *Opt. Lett.* **37** 1358
- [8] Chen J Y, Liu J G, He Y B, Wang L, Jiang Q, Xu Z Y, Yao L, Yuan S, Ruan J, He J F, Dai Y H, Kan R F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 224206 (in Chinese) [陈玖英, 刘建国, 何亚柏, 王辽, 江强, 许振宇, 姚路, 袁松, 阮俊, 何俊锋, 戴云海, 阚瑞峰 2013 物理学报 **62** 224206]
- [9] Wang L M, Zhang Y J, Li H B, Zhou Y, You K, He Y, Liu W Q 2012 *Chin. Opt. Lett.* **10** 74 (in Chinese) [王立明, 张玉钧, 李宏斌, 周毅, 尤坤, 何莹, 刘文清 2012 中国光学快报 **10** 74]
- [10] Webber M E, Baer D S, Hanson R K 2001 *Appl. Opt.* **40** 2031
- [11] Xu L H, Liu Z, Yakovlev 2004 *Infrared Phys. Technol.* **45** 31
- [12] Jia H, Zhao W, Cai T 2009 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110** 347
- [13] Sur R, Spearrin R M, Peng W Y, Strand C L, Jeffries J B, Enns G M, Hanson R K 2016 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **175** 90
- [14] Romh J E, Cacciani P, Taher F 2016 *J. Mol. Spectrosc.* **326** 122
- [15] Yang S, Li J, Wang R 2017 *Applied Optics and Photonics China* Beijing, China, October 24, 2017 p61
- [16] You K, Zhang Y J, Wang L M, Li H B, He Y 2013 *Adv. Mater. Res.* **760** 84
- [17] Lu Y B, Liu W Q, Zhang Y J, Zhang K, He Y, You K, Li X Y, Liu G H, Tang Q X, Fan B Q, Yu D Q, Li M Q 2019 *Spectrosc. Spect. Anal.* **39** 2657 (in Chinese) [鲁一冰, 刘文清, 张玉钧, 张恺, 何莹, 尤坤, 李潇毅, 刘国华, 唐七星, 范博强, 余冬琪, 李梦琪 2019 光谱学与光谱分析 **39** 2657]
- [18] Fei Y T 2015 *Error Theory and Data Processing* (Beijing: Machinery Industry Press) p83 (in Chinese) [费业泰 2015 误差理论与数据处理(北京: 机械工业出版社) 第83页]
- [19] Xin Z 2005 *Pap. Reg. Sci.* **8418** 3
- [20] Pogány A, Klein A, Ebert V 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **165** 108
- [21] Goldenstein C S, Hanson R K 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **152** 127
- [22] Goldenstein C S, Jeffries J B, Hanson R K 2013 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130** 100
- [23] Nie W, Kan R F, Xu Z Y, Yang C G, Chen B, Xia H H, Wei M, Chen X, Yao L, Li H, Fan X L, Hu J Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 054207 (in Chinese) [聂伟, 阚瑞峰, 许振宇, 杨晨光, 陈兵, 夏晖晖, 魏敏, 陈祥, 姚路, 李杭, 范雪丽, 胡佳屹 2017 物理学报 **66** 054207]
- [24] Lin J L 2001 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Chinese Academy of Sciences (Wuhan Institute of Physics and Mathematics)) (in Chinese) [林洁丽 2001 博士学位论文(武汉: 中国科学院研究生院(武汉物理与数学研究所))]

NH₃ aliasing absorption spectra at 1103.4 cm⁻¹ based on continuous quantum cascade laser*

Li Meng-Qi¹⁾²⁾ Zhang Yu-Jun^{1)†} He Ying¹⁾ You Kun¹⁾ Fan Bo-Qiang¹⁾²⁾
 Yu Dong-Qi¹⁾²⁾ Xie Hao¹⁾²⁾ Lei Bo-En¹⁾²⁾ Li Xiao-Yi¹⁾
 Liu Jian-Guo¹⁾²⁾ Liu Wen-Qing¹⁾²⁾

1) (*Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences,*

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei 230031, China)

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 3 December 2019; revised manuscript received 14 January 2020)

Abstract

Due to the important role of NH₃ in atmospheric aerosol chemistry, rapid and accurate inversion of ammonia concentration is very important for environmental issues. In this paper, a 9.05 μm continuous quantum cascade laser (QCL) is used as the light source at room temperature, and the scanned-wavelength direct-absorption tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) is used to study the spectral characteristics of the QCL at 1103.4 cm⁻¹. A low-pressure experimental platform based on two-level temperature control was designed to measure the six aliasing absorption lines of ammonia at 1103.4 cm⁻¹. The broadening of spectral line becomes smaller under the condition of reducing the pressure, and the aliasing spectra are separated. The line strength of each absorption line is calculated, and the measurement uncertainty is further analyzed. A method for accurate inversion of single-spectrum gas concentration by low-pressure separation was proposed for severely aliased spectra, and experimental verification was performed. By comparing the results with the HITRAN database, it is concluded that the experimental measured line strength of ammonia gas at 1103.4 cm⁻¹ has a deviation from the database of . The uncertainty of the line intensity measurement is mainly related to the separation and extraction of aliasing absorbance, which is about 2.42%–8.92%. The deviation between the inversion concentration and the actual value under the condition of extreme low pressure is between 1% and 3%, while the calculated deviation of the line intensity value in the 2.71%–4.71% HITRAN database is about 3% to 5%. The results above indicate that the experimental data are reliable. The non-separative aliasing spectral line method is used to invert the concentration at normal pressure, and the low-pressure separated single spectral line method is used to invert the concentration at low pressure. The results of the two are compared. The analysis results show that the low-pressure separation single-spectrum spectral line inversion concentration value has smaller deviation and higher accuracy from the original concentration. The study of this method provides reference for future inversion of gas concentrations inversion in the atmospheric environment and other fields.

Keywords: laser absorption spectrum, quantum cascade laser, line intensity, concentration inversion

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.69.20191832

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41805124), the Chinese Academy of Sciences Equipment Development Project, China (Grant No. YJKYYQ20190051), the Key Research and Development Plan of Anhui Province, China (Grant No. 201904a07020093), and the General Project of Anhui Natural Science Foundation, China (Grant No. 1808085MD107).

† Corresponding author. E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn