

4296—4302 cm^{-1} 范围内氨气光谱线强与自展宽系数测量研究*

龙江雄¹⁾²⁾ 邵立^{1)†} 张玉钧^{3)‡} 尤坤³⁾ 何莹³⁾
叶庆¹⁾²⁾ 孙晓泉¹⁾²⁾

1) (国防科技大学, 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 合肥 230037)

2) (先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230037)

3) (中国科学院合肥物质科学研究院, 大气污染和温室气体监测技术与装备国家工程研究中心, 合肥 230031)

(2022年3月21日收到; 2022年4月18日收到修改稿)

由于 HITRAN 数据库中 NH_3 在 4296—4302 cm^{-1} 范围的谱线参数主要源于理论计算, 与实际情况存在差异. 为了修正数据库中该范围内 NH_3 的谱线参数, 本文利用可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 技术和计量学理论, 测量 2—10 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 高纯 NH_3 在 4296—4302 cm^{-1} 范围内的吸收光谱, 综合考虑压强、温度、气池光程、波数、线型拟合等主要影响因素, 对 NH_3 在该波段的主要吸收谱线的线强和自展宽系数进行了反演和不确定度计算. 测量得到的线强与同行最新测量结果偏差在 20% 以内, 自展宽系数与 HITRAN2020 数据库偏差在 14% 以内, 二者的不确定度范围分别为 0.63%—2.7% 和 0.77%—5.4%, 均小于 HITRAN 数据库中的不确定度范围 10%—20%, 测量的部分谱线光谱参数在 HITRAN 中没有记录, 本文获得的结果对于补充和修正 HITRAN 数据中 4296—4302 cm^{-1} 范围 NH_3 的谱线参数具有参考意义.

关键词: 氨气, 激光吸收光谱, TDLAS, 线强, 自展宽系数

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220504

1 引言

氨气 (NH_3) 是一种反应活性较强的有毒有害气体, 常作为生产肥料、炸药和各类药品的原料. 在医学诊断领域, 呼出气体中的氨气可作为诊断肺病或者肾脏疾病的生物标记^[1]. 氨气泄漏会威胁人的健康安全, 因此精确测量氨气浓度对工业生产、环境保护和人类健康监测具有重要作用. 可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 技术广泛应用于各类分析物的检测^[2–5], 具有检测灵敏度高、响应速度

快、选择性强和易于小型化等特点. 利用 TDLAS 反演气体浓度的过程中, 需要使用光谱数据库 (如 HITRAN^[6], GEISA^[7] 和 HITEMP^[8]) 中的光谱数据. 然而, HITRAN 数据库中部分参数结果来源于理论计算, 具有较大的相对不确定度 (10%—20%)^[6], 通过实验测量氨气的光谱参数以修正数据库中的参数值可以提高氨气浓度的反演准确度.

国内外关于使用 TDLAS 技术测量 NH_3 光谱参数的实验主要围绕 1.5 μm 和 10 μm 附近波段展开^[9–13], 2.3 μm (4347.8 cm^{-1}) 附近的光谱参数测量鲜见报道. 由于水蒸气和 CO_2 在 2.3 μm 附近

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 62033012) 和安徽省重点研究和开发计划项目 (批准号: 201904a07020093) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shaoli-cei@163.com

‡ 通信作者. E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn

的吸收极弱,且氨气在此处有较强的振动吸收带,2.3 μm 波长也是监测大气中氨气较为理想的选择.在 4296—4302 cm^{-1} (2324.5—2327.7 nm) 范围内, NH_3 部分谱线的线强与 CO 相当,且二者谱线几乎没有重叠,这使得利用单个激光器对 NH_3 和 CO 进行同时检测成为可能^[14],因此测量 NH_3 在 2.3 μm 附近的光谱参数具有重要意义.2014年,Čermák等利用基于 2.3 μm 垂直外腔面发射二极管激光器的 TDLAS 技术采集低压强 (0.1—1 mbar) 下 $^{14}\text{NH}_3$ 和 $^{15}\text{NH}_3$ 在 4275—4340 cm^{-1} 的吸收光谱,计算得到各吸收谱线的波数和线强^[15].2021年他们使用同样的方法采集不同温度下 4275—4356 cm^{-1} 的光谱,通过平均不同光谱的同一跃迁谱线补充并完善吸收谱线的波数及其不确定度,相应的线强及其不确定度得到修正^[16].在 4296—4302 cm^{-1} 范围内, HITRAN2020 数据库^[17] 中 NH_3 主要谱线 (线强 $> 1 \times 10^{-22}$ cm/molecule) 的线强和自展宽系数分别参考 Down 等^[18] 和 Nemtchinov 等^[19] 的工作,相对不确定度范围分别是 10%—20% 和 2%—5%.另外,在 Čermák 等^[16] 的最新实验数据中,该范围内的部分谱线数据无法在 HITRAN2020 中查到,因此有必要通过实验测量氨气在 4296—4302 cm^{-1} 的线强和自展宽系数并减小它们的相对不确定度.

本文设计和搭建温度与压强可控的 TDLAS 实验装置,采集 4296—4302 cm^{-1} 范围内高纯氨气的吸收光谱,通过分析主要影响因素的不确定度,计算得到 NH_3 在该范围内主要谱线的线强和自展宽系数以及相应的不确定度,测量的结果与 Čermák 等^[16] 的最新数据和 HITRAN2020 数据比较,差异较为合理.测量结果可作为补充和修正 HITRAN 数据库中对应光谱参数的参考.

2 方法原理

TDLAS 技术测量气相物质的量分数原理基于比尔朗伯定律,激光透过吸收介质的光强 $I_t(\nu)$ 与入射光强 $I_0(\nu)$ 的关系如下^[20],

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \exp[-S_T \phi(\nu - \nu_c) p \chi L / k_B T], \quad (1)$$

其中, L 是吸收光程 (cm), p 是气体的总压强 (MPa), χ 为待测气体的物质的量分数 (mol/mol), k_B 玻尔兹曼常数 (J/(K·molecule)), S_T 是某一跃迁谱线在温度为 T (K) 时的线强 (单位: cm/molecule), $\phi(\nu -$

$\nu_c)$ 是归一化谱线函数 (cm), ν_c 为中心波数,线强与温度的函数关系如下^[21]:

$$S_T = S_{T_0} \left(\frac{Q(T_0)}{Q(T)} \right) \exp \left[-hc \frac{E''}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \times \frac{1 - \exp \left(-hc \frac{\nu_c}{k_B T} \right)}{1 - \exp \left(-hc \frac{\nu_c}{k_B T_0} \right)}, \quad (2)$$

其中, S_{T_0} 是参考线强 ($T_0 = 296$ K), c , h , k_B 和 ν_c 分别是光速、普朗克常数、玻尔兹曼常数和中心波数, E'' 表示跃迁吸收谱线的基态能级值, $Q(T_0)$ 和 $Q(T)$ 分别是参考温度 T_0 和实验温度 T 的配分函数值,可在 HITRAN 数据库中查询获得.

对于单一气体的测量,(1) 式中物质的量分数 χ 取值为 1, p 则为该气体的压强,将公式 (1) 变换取积分可得线强 S_T 的计算式为

$$S_T = \frac{k_B T}{pL} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\nu) d\nu = \frac{k_B T A}{pL}, \quad (3)$$

其中, $\alpha(\nu) = \ln(I_0(\nu)/I_t(\nu))$ 是光谱吸光度, $A = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\nu) d\nu$ 表示积分吸光度,通过测量光程为 L 的气池中特定温度 T 和压强 p 下气体的积分吸光度 A 可计算得到谱线的线强 S_T . 可使用 Voigt 线型^[22] 拟合离散吸光度数据获得积分吸光度 A , Voigt 线型是高斯线型和洛伦兹线型的卷积,谱线的碰撞宽度 $\Delta\nu_L$ 通常表示为^[23]

$$\Delta\nu_L = 2p_{\text{self}} \gamma_{\text{self}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_s} + 2 \sum_f p_f \gamma_f \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_f}, \quad (4)$$

其中 γ_{self} 和 γ_f 分别为 T_0 温度下的自展宽系数和空气展宽系数, p_{self} 和 p_f 分别为被测气体和除被测气体外其余气体的分压, n_s 和 n_f 分别是自展宽和空气展宽的温度依赖系数.对于温度控制在 296 K 的纯氨气自展宽系数测量,(4) 式只需考虑右边第一项,忽略气体温度不均匀性的影响,自展宽系数的计算公式为

$$\gamma_{\text{self}} = \Delta\nu_L / (2p). \quad (5)$$

测量结果的不确定度计算方法参考国际标准化组织发布的指南^[24],当被测变量 y 是由 n 个彼此独立的输入参量 x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 根据函数 $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 计算得到时, y 的合成标准不确定度 $u_c(y)$ 计算公式如下:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}, \quad (6)$$

其中, $u(x_i)$ 是输入参量 x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 的标准不确定度, 根据 (3), (5) 和 (6) 式可得线强 S_T 和自展宽系数 γ_{self} 的相对标准不确定度计算公式分别为

$$\frac{u_{S_T}}{S_T} = \sqrt{\left(\frac{u_T}{T} \right)^2 + \left(\frac{u_A}{A} \right)^2 + \left(\frac{u_L}{L} \right)^2 + \left(\frac{u_p}{p} \right)^2}, \quad (7)$$

$$\frac{u_{\gamma_{\text{self}}}}{\gamma_{\text{self}}} = \sqrt{\left(\frac{u_{\Delta\nu_L}}{\Delta\nu_L} \right)^2 + \left(\frac{u_p}{p} \right)^2}, \quad (8)$$

其中 u_T , u_A , u_L , u_p , $u_{\Delta\nu_L}$ 分别表示输入参量 T , A , L , p , $\Delta\nu_L$ 的标准不确定度, 线强和自展宽系数的相对标准不确定度等于各输入参量相对标准不确定度的正交和. 使用校准的工具、计算方法测量和式 (3) 和 (5) 式中的输入参量, 可得到谱线的线强和自展宽系数及其相对标准不确定度.

3 实验装置与测量过程

采用 TDLAS 技术测量高纯 NH_3 (99.999%) 的吸收光谱, 实验系统如图 1 所示. 实验所用光源为日本 NEL 电子公司的分布式反馈 (DFB) 半导体激光器, 输出波长可调谐范围为 2324—2328 nm (4295.5 — 4302.9 cm^{-1}), 线宽小于 2 MHz. 光源的电流和温度分别由武汉东隆科技有限公司的电流控制模块 LDC-0050 和温度控制模块 LDT-0200 控制, 将信号发生器 (RIGOL DG5102) 产生的锯齿波扫描信号 (重频为 500 Hz) 加载到电流控

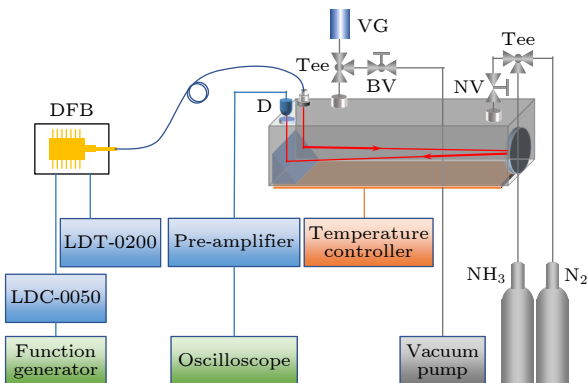


图 1 TDLAS 实验装置示意图 (DFB: 分布式反馈激光器; D: InGaAs 探测器; VG: 真空计; BV: 球阀; NV: 针阀)

Fig. 1. Schematic of TDLAS setup (DFB: distributed feedback; D: detector (InGaAs); VG: Vacuum gauge; BV: Ball valve; NV: Needle valve).

制模块上来调谐激光器输出波长, 扫描波数范围为 1.4 cm^{-1} , 结合工作温度的调节实现 4296.4 — 4302 cm^{-1} 波段的激光输出. 激光由单模光纤导入气池, 经过准直器和高纯氨气后由 InGaAs 探测器接收. 用示波器 (KEYSIGHT DSOX3054T) 采集经过放大的探测器信号, 再采集同一工作温度和电流下 DFB 输出激光透过法布里珀罗 (FP) 标准具 (Thorlabs SA200-18C, 图中未画出) 的探测器信号, 从而实现采样点与波数的转换.

单次反射型气池为铝合金材质, 内镀特氟龙材料以降低氨气的吸附, 其光路结构如图 1 中三维模型所示, 气池光程 (81.61 ± 0.42) cm 是通过使用 TDLAS 技术测量标准高纯 CO_2 在 6344.68 cm^{-1} 附近的吸收光谱反演得到的^[25]. 采用加热温控系统 (含 PT100 温度传感器) 使实验过程中的气池温度保持在 (296.2 ± 0.2) K. 使用针阀和球阀将气池与装有高纯 NH_3 和 N_2 的钢瓶以及真空泵连接组成压强可控的密闭气池系统, 使用测量精度为 0.2% 的电容薄膜规真空计 (ANELVA M-342DG-13) 监测气体压强, 使用 Swagelok 检漏液对气路进行气密性检测, 未出现漏气现象.

实验之前把气压降至 0.1 Torr 以下, 此后 310 min 内气压升高 0.6 Torr, 估算气池系统的平均泄漏速率小于 0.002 Torr/min. 通入标准高纯 N_2 (99.999%) 清洗气池, 排除管道内和气池内残留的空气, 如此反复 3 次, 通入高纯 NH_3 清洗两次以排除多余的 N_2 . 缓慢通入高纯 NH_3 , 逐步降低压强, 待气压稳定后, 分别记录压强 p 在 2—10 Torr 范围内 5 组不同压强对应的吸收光谱信号. 改变激光器的工作温度, 重复上述步骤, 采集 4 段波数的光谱信号, 完成 4296 — 4302 cm^{-1} 范围的光谱信号采集. 为提升信噪比, 探测器信号经过 500 次平均, 对应的采样时间为 1 s.

4 实验数据计算与结果分析

4.1 实验数据计算

实验采集了 4 组 4296.4 — 4297.7 cm^{-1} , 4297.8 — 4299.1 cm^{-1} , 4299.3 — 4300.5 cm^{-1} 和 4300.6 — 4301.7 cm^{-1} NH_3 吸收光谱. 图 2 所示为不同气压下 NH_3 在 4296.4 — 4297.7 cm^{-1} 的探测器信号和扫描的相对波数, 图 2 下面为光源在该状态下输出激光透过 FP 标准具的信号, 该信号的波峰间隔对应

FP 的自由光谱范围 ($FSR = 0.05 \text{ cm}^{-1}$), 据此将采样点转换为相对波数, 如图 2 蓝色数据点所示, 为不改变 FP 波峰间隔对应的波数间隔, 对波数数据进行 3 次样条插值获得采样点对应的相对波数, 通过对比吸收峰的峰值及其间隔与 HITRAN 数据库仿真吸收光谱, 实现相对波数到绝对波数的转换. 使用 3 次多项式拟合探测器信号未吸收区域获得基线数据 (如图 2 红色短划线所示), 根据比尔朗伯定律计算光谱吸光度.

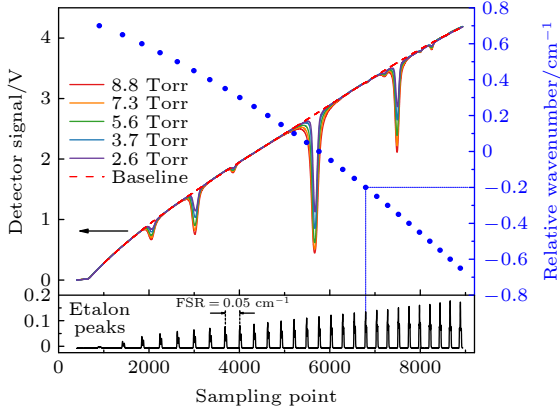


图 2 不同气压下 NH_3 在 $4296.4\text{--}4297.7 \text{ cm}^{-1}$ 的探测器信号和扫描的相对波数
Fig. 2. Detector signal and scanned relative wavenumber for NH_3 in $4296.4\text{--}4297.7 \text{ cm}^{-1}$ at different pressure.

由于气池的吸收光程较短, 为了保证数据测量的有效性和实用性, 只对 $4296\text{--}4302 \text{ cm}^{-1}$ 范围内线强大于 $5 \times 10^{-23} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ 的主要吸收谱线进行测量. 图 3 所示为 $4296.4\text{--}4297.7 \text{ cm}^{-1}$ 范围内不同气压下 4 条谱线 (中心波数分别为 4296.65 cm^{-1} , 4297.01 cm^{-1} , 4297.44 cm^{-1} 和 4297.57 cm^{-1}) 的光

谱吸光度, 其中图 3(a) 中的主吸收峰右侧与一个相邻的弱吸收峰混叠, 使用 Voigt 线型对该光谱数据进行多峰拟合, 对其余 3 组数据直接拟合. 在多峰拟合过程中固定弱吸收峰的中心波数和多普勒展宽, 拟合确定系数 $R^2 > 0.9996$, 拟合残差形态较为平坦. 4 组数据的拟合残差如图 3 下面所示, 与图 3(c) 和 3(d) 对比可知, 混叠的弱吸收峰对中心波数为 4296.65 cm^{-1} 的主吸收峰影响较小. 获得不同气压对应的积分吸光度 A 和碰撞展宽的半高全宽 $\Delta\nu_L$, 根据 (3) 和 (5) 式, 对数据 $A\text{-}pL/(k_B T)$ 和 $\Delta\nu_L\text{-}p$ 分别进行线性回归分析, 如图 4 所示, 即可得到各条谱线的线强和自展宽系数均值. 采用同样的方法分别处理 3 组 $4297.8\text{--}4299.1 \text{ cm}^{-1}$, $4299.3\text{--}4300.5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $4300.6\text{--}4301.7 \text{ cm}^{-1}$ 光谱数据, 得到 $4296\text{--}4302 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 15 条主要吸收谱线的线强和自展宽系数, 计算结果如表 1 所示.

测量得到的大部分线强 $S(T_0)$ 与 Čermák 等^[15] 测量的数据以及 HITRAN2020 偏差均在 20% 以内, Čermák 等未测量谱线的自碰撞展宽系数 γ_{self} , 本文测得的大部分 γ_{self} 与 HITRAN2020 偏差在 14% 以内. 对于中心波数为 4298.16 cm^{-1} 的谱线, Čermák 等^[15] 测量的 $S(T_0)$ 和本文数据均与 HITRAN2020 对应数值相差较大 (相差两个数量级), 本文测量的 γ_{self} 与 HITRAN 相差达到 45%. 对于中心波数为 4298.82 cm^{-1} 和 4300.65 cm^{-1} 的谱线, 由于 HITRAN2020 缺少这两条谱线的数据, 无法比较. 对于中心波数为 4300.75 cm^{-1} 的谱线, 本文测量的 $S(T_0)$ 与 Čermák 等^[16] 测量的数据相差 3.8%, 二者均与 HITRAN2020 对应数值相差超过 20%

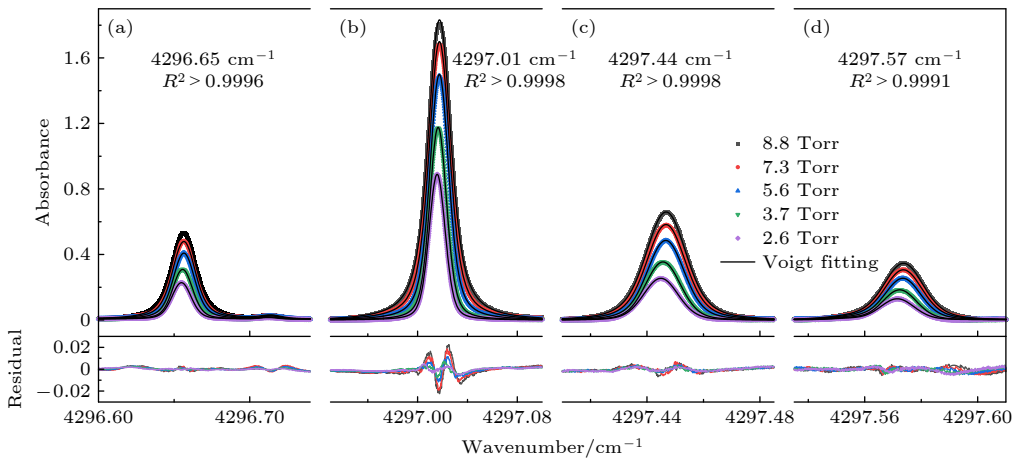


图 3 不同气压下 $4296.4\text{--}4297.7 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 4 条谱线的光谱吸光度与 Voigt 线型拟合
Fig. 3. Spectral absorbance and Voigt fitting for 4 spectral lines in $4296.4\text{--}4297.7 \text{ cm}^{-1}$ at different pressure.

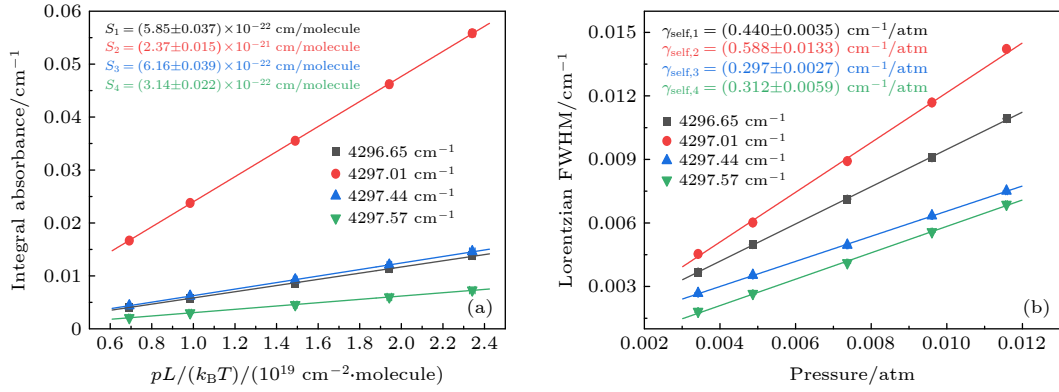


图 4 不同气压下 (a) 积分吸光度, (b) 洛伦兹半高全宽的线性回归分析

Fig. 4. Linear regression analysis for (a) integral absorbance and (b) Lorentzian FWHM at different pressure.

表 1 测量线强和自展宽系数与 HITRAN2020 及同行数据对比

Table 1. Comparison of measured line intensity and self-broadening coefficient with HITRAN2020 and peer data.

ν_0/cm^{-1}	$S(T_0)/(10^{-22} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1})$				$\gamma_{\text{self}}/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$		
	Čermák	TW	HT	$R_{\text{TW}}/\%$	TW	HT	$R_{\text{TW}}/\%$
4296.6529	5.736	5.846 (37)	6.421 ^b	0.63	0.4402(34)	0.5 ^b	0.77
4297.0146	25.82	23.68(15)	29.37 ^b	0.63	0.588(13)	0.5 ^b	2.2
4297.4443	7.023	6.162(39)	7.806 ^b	0.63	0.2967(27)	0.299 ^a	0.91
4297.5699	3.541	3.137(22)	3.853 ^b	0.70	0.3118(59)	0.299 ^a	1.9
4298.0294	0.6318	0.6343(86)	0.558 ^b	1.3	0.4465(80)	0.486 ^b	1.8
4298.1663	0.6375	0.6944(97)	0.00336 ^b	1.4	0.2741(94)	0.5 ^b	3.4
4298.2543	5.41	5.486(64)	5.999 ^b	1.2	0.3255(67)	0.328 ^a	2.1
4298.8221	0.6283	0.6611(60)	None	0.90	0.2634(90)	None	3.4
4298.8582	0.7484	0.6855(61)	0.725 ^b	0.89	0.320(11)	0.327 ^b	3.4
4299.7252	11.14	9.751(81)	11.16 ^b	0.83	0.3960(82)	0.452 ^a	2.1
4300.1409	7.686	6.174(57)	6.921 ^c	0.92	0.3958(80)	0.364 ^a	2.0
4300.2839	2.045	1.674(23)	1.803 ^b	1.3	0.220(12)	0.255 ^b	5.4
4300.654	0.5549	0.669(18)	None	2.7	0.485(13)	None	2.7
4300.7518	1.068	1.1089(86)	0.893 ^b	0.77	0.2138(85)	0.486 ^b	3.9
4301.131	6.906	6.415(45)	7.385 ^b	0.70	0.3995(54)	0.455 ^a	1.3

注: TW代表本文工作, R_{TW} 代表本文工作数据的相对标准不确定度, Čermák代表Čermák等^[16]测量的线强数据, HT代表HITRAN2020, $T_0 = 296 \text{ K}$; ^a不确定度2%—5%, ^b不确定度10%—20%, ^c不确定度 > 20%; 括号中的数字表示标准不确定度(如5.846 (37)表示 5.846 ± 0.037), None表示HITRAN2020没有该谱线数据.

(24.2%), 本文测量的 γ_{self} 与 HITRAN 相差达到 56%. 这些数据可作为补充和修正 HITRAN 数据库中对应参数的参考(见表 1).

4.2 不确定度分析

测量结果的相对标准不确定度计算过程综合考虑了压强、温度、气池光程、波数、线型拟合等主要影响因素的不确定度. 根据 (7) 和 (8) 式, 每个输入参量的不确定度通过计算传递到线强和自展宽系数. 气体压强的测量不确定度主要源于电容薄膜规真空计的测量精度, 该型真空计报道的测量不

确定度为读数的 0.2%. 根据实验之前的测试, 在数据采集时间内, 泄漏引起的压强变化小于 $3.3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ (0.0044 Pa), 在最小实验压强 $p = 2.6 \text{ Torr}$ ($4.8 \times 10^3 \text{ Pa}$) 时引起的相对不确定小于 0.0013%, 可忽略不计. 虽然真空泵无法抽至绝对真空, 但反复用高纯 N_2 和 NH_3 清洗气池后, 残留空气、 N_2 以及氨气的吸附特性对 NH_3 压强测量的影响也可忽略. 实验使用的是单次反射型短光程气池, 体积较小, 气池内压强波动对测量的影响可忽略.

在加热温控系统的控制下, 实验过程中的气体温度稳定在 296.2 K , 温度传感器 (Pt100) 的测量

精度为 0.2%，考虑读数误差 (0.03%) 和测量的稳定性误差 (0.07%)，温度测量的相对不确定为 0.21%。由于气池体积较小，气池内气体温度分布的非均匀性对测量结果的不确定影响较小，在此忽略不计。

实验所用的气池光路为三段式结构，使用米尺直接测量光程会引入较大的误差，如三段光路的定位差和测量路径与实际光路可能不重合导致的对准误差。因此气池光程 $L(81.61 \pm 0.42 \text{ cm})$ 是通过使用 TDLAS 技术测量标准高纯 CO_2 在 6344.68 cm^{-1} 附近的吸收光谱反演得到的^[25]， L 的相对不确定度为 0.51%。

积分吸光度 A 和碰撞展宽 $\Delta\nu_L$ 的测量不确定度主要源于线型拟合误差和相对波数转换误差。在 OriginLab 软件中使用 Voigt 函数拟合不同压强下的离散光谱吸光度，分别得到不同压强下积分面积 A_{fit} 和拟合碰撞展宽 $\Delta\nu_{L,\text{fit}}$ 及其标准不确定度 $u(A_{\text{fit}})$ 和 $u(\Delta\nu_{L,\text{fit}})$ 。拟合过程中固定多普勒展宽参数，拟合残差形态较为平坦，拟合效果较好。相对波数的不确定度主要来源于 FP 标准具的 FSR 的不确定度 (0.2%)，在波数与采样点转换中，对标准具透射峰对应的相对波数进行 3 次样条插值而不是三次多项式拟合，目的是保证透射峰间隔对应的波数间隔不变，而拟合获得的数据会改变波数间隔。波数转换误差影响离散光谱吸光度的不确定度，进而影响 A 和 $\Delta\nu_L$ 的不确定度，因此引入波数校正因子 k_ν ，其数值为 1，相对不确定度为 $r(k_\nu) = 0.2\%$ 。根据 (6) 式， A 和 $\Delta\nu_L$ 的最终不确定度 $u(A)$ 和 $u(\Delta\nu_L)$ 的计算公式分别为

$$u(A) = A_{\text{fit}} \cdot k_\nu \cdot \sqrt{\left(\frac{u(A_{\text{fit}})}{A_{\text{fit}}}\right)^2 + r^2(k_\nu)}, \quad (9)$$

$$u(\Delta\nu_L) = \Delta\nu_{L,\text{fit}} \cdot k_\nu \cdot \sqrt{\left(\frac{u(\Delta\nu_{L,\text{fit}})}{\Delta\nu_{L,\text{fit}}}\right)^2 + r^2(k_\nu)}. \quad (10)$$

根据不确定度传递计算方法，分别计算数据 $A-pL/(k_B T)$ 和 $\Delta\nu_L-p$ 在 X 轴和 Y 轴方向对应变量的不确定度， Y 轴数据 A 和 $\Delta\nu_L$ 的最终不确定度分别根据 (9) 和 (10) 式计算获得， X 轴数据 $pL/(k_B T)$ 的不确定度 $u(X)$ 是输入参量 p ， L ， T 不确定度的正交和，计算公式为

$$u(X) = \frac{pL}{k_B T} \cdot \sqrt{r^2(p) + r^2(L) + r^2(T)}, \quad (11)$$

其中， $r(p)$ ， $r(L)$ 和 $r(T)$ 分别为 p ， L 和 T 的相对

不确定度。对这些带不确定度的数据进行线性拟合，直接得到线强 $S(T_0)$ 和自展宽系数 γ_{self} 的值与不确定度，该不确定度是综合考虑 X 轴和 Y 轴方向数据不确定度和线性拟合不确定度 $u(k_{Lf})$ 的结果，可作为 $S(T_0)$ 和 γ_{self} 的最终不确定度。各条谱线的线强和自展宽系数的不确定度如表 1 所示， $S(T_0)$ 测量结果的不确定度范围在 0.63%—2.7% 之间， γ_{self} 的不确定度范围在 0.77%—5.4% 之间，二者均小于 HITRAN 数据库中的不确定度范围 10%—20%。

为了分析各输入参量对 $S(T_0)$ 和 γ_{self} 的不确定度贡献，对 4297.01 cm^{-1} 处单次测量中各参量的相对不确定度及其对最终不确定度的贡献占比进行定量分析，结果如表 2 所示。从结果可知，压强 p 、温度 T 和波数校正因子 k_ν 对 $S(T_0)$ 和 γ_{self} 不确定度的贡献占比相当，积分面积 A_{fit} 和拟合碰撞展宽 $\Delta\nu_{L,\text{fit}}$ 的贡献占比较小， γ_{self} 的不确定度主要源于线性拟合不确定度 $u(k_{Lf})$ ，其贡献占比为 92.02%，光程 L 对 $S(T_0)$ 的不确定度贡献占比最大 (65.53%)，因此可以通过使用不确定度更小的气体池进一步减小 $S(T_0)$ 的不确定度。

表 2 4297.01 cm^{-1} 处不同输入参量在单次测量中的不确定度贡献

Table 2. Uncertainty contribution of different input parameters for one measurement at 4297.01 cm^{-1} .

Quantity	Value	Relative uncertainty/%	Index of uncertainty contribution/%	
			$S(T_0)$	γ_{self}
p	$1.17 \times 10^{-3} \text{ MPa}$	0.2	10.07	0.82
T	296.2 K	0.21	11.11	0.9
L	81.61 cm	0.51	65.53	5.34
A	0.055837 cm^{-1}	0.203		
A_{fit}	0.055837 cm^{-1}	0.037	0.34	
k_ν	1	0.2	10.07	
k_{Lf}	1	0.107	2.88	
$S(T_0)$	$2.368 \times 10^{-21} \text{ cm/molecule}$	0.63		
$\Delta\nu_L$	0.0142 cm^{-1}	0.21		
$\Delta\nu_{L,\text{fit}}$	0.0142 cm^{-1}	0.07		0.1
k_ν	1	0.2		0.82
k_{Lf}	1	2.12		92.02
γ_{self}	$0.588 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$	2.21		

5 结 论

本文设计和搭建了温度与压强可控的 TDLAS 实验装置, 采集高纯 NH_3 在 $4296\text{--}4302\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收光谱, 精确反演了 NH_3 在该波段主要吸收谱线的线强和自展宽系数, 获得了 HITRAN 数据库中没有记录的谱线参数, 通过分析各参量的不确定度及其传递过程, 计算得到线强和自展宽系数的相对标准不确定度, 不确定度范围分别为 $0.63\%\text{--}2.7\%$ 和 $0.77\%\text{--}5.4\%$, 均小于 HITRAN 数据库中的不确定度范围 $10\%\text{--}20\%$. 实验数据可作为补充和修正 HITRAN 数据中 $4296\text{--}4302\text{ cm}^{-1}$ 范围 NH_3 光谱参数的参考.

参考文献

- [1] Kwak D, Lei Y, Maric R 2019 *Talanta* **204** 713
- [2] Guo X, Zheng F, Li C, Yang X, Li N, Liu S, Wei J, Qiu X, He Q 2019 *Opt. Lasers Eng.* **115** 243
- [3] Bolshov M A, Kuritsyn Yu A, Romanovskii Yu V 2015 *Spectrochim. Acta B* **106** 45
- [4] Du Z, Zhang S, Li J, Gao N, Tong K 2019 *Appl. Sci.* **9** 338
- [5] Kireev S V, Shnyrev S L 2018 *Laser Phys. Lett.* **15** 035705
- [6] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, Kochanov R V, Tan Y, Bernath P F, Birk M, Boudon V, Campargue A, Chance K V, Drouin B J, Flaud J M, Gamache R R, Hodges J T, Jacquemart D, Perevalov V I, Perrin A, Shine K P, Smith M A H, Tennyson J, Toon G C, Tran H, Tyuterev V G, Barbe A, Császár A G, Devi V M, Furtenbacher T, Harrison J J, Hartmann J-M, Jolly A, Johnson T J, Karman T, Kleiner I, Kyuberis A A, Loos J, Lyulin O M, Massie S T, Mikhailenko S N, Moazzen-Ahmadi N, Müller H S P, Naumenko O V, Nikitin A V, Polyansky O L, Rey M, Rotger M, Sharpe S W, Sung K, Starikova E, Tashkun S A, Auwera J V, Wagner G, Wilzewski J, Weislo P, Yu S, Zak E J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **203** 3
- [7] Jacquinet-Husson N, Armante R, Scott N A, Chédin A, Crépeau L, Boutammine C, Bouhdaoui A, Crevoisier C, Capelle V, Boonne C, Poulet-Crovisier N, Barbe A, Chris Benner D, Boudon V, Brown L R, Buldyreva J, Campargue A, Coudert L H, Devi V M, Down M J, Drouin B J, Fayt A, Fittschen C, Flaud J-M, Gamache R R, Harrison J J, Hill C, Hodnebrog O, Hu S-M, Jacquemart D, Jolly A, Jiménez E, Lavrentieva N N, Liu A-W, Lodi L, Lyulin O M, Massie S T, Mikhailenko S, Müller H S P, Naumenko O V, Nikitin A, Nielsen C J, Orphal J, Perevalov V I, Perrin A, Polovtseva E, Predoi-Cross A, Rotger M, Ruth A A, Yu S S, Sung K, Tashkun S A, Tennyson J, Tyuterev V I, Vander Auwera J, Voronin B A, Makie A 2016 *J. Mol. Spectrosc.* **327** 31
- [8] Rothman L S, Gordon I E, Barber R J, Dothe H, Gamache R R, Goldman A, Perevalov V I, Tashkun S A, Tennyson J 2010 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **111** 2139
- [9] Jia H, Zhao W, Cai T, Chen W, Zhang W, Gao X 2009 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **110** 347
- [10] Nie W, Kan R F, Xu Z Y, Yang C G, Chen B, Xia H H, Wei M, Chen X, Yao Lu, 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]
- [11] Pogány A, Balslev-Harder D, Braban C F, Cassidy N, Ebert V, Ferracci V, Hieta T, Leuenerger D, Martin N A, Pascale C, Peltola J, Persijn S, Tiebe C, Twigg M M, Vaittinen O, van Wijk J, Wirtz K, Niederhauser B 2016 *Meas. Sci. Technol.* **27** 115012
- [12] Sur R, Spearrin R M, Peng W Y, Strand C L, Jeffries J B, Enns G M, Hanson R K 2016 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **175** 90
- [13] Li M Q, Zhang Y J, He Y, You K, Fan B Q, Yu D Q, Xie H, Lei B E, Li X Y, Liu J G, Liu W Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 074201 (in Chinese) [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 2020 物理学报 **69** 074201]
- [14] Raza M, Ma L, Yao S, Chen L, Ren W 2021 *Fuel* **305** 121591
- [15] Čermák P, Hovorka J, Veis P, Cacciani P, Cosléou J, El Romh J, Khelkhal M 2014 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **137** 13
- [16] Čermák P, Cacciani P, Cosléou J 2021 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **274** 107861
- [17] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, Hashemi R, Karlovets E V, Skinner F M, Conway E K, Hill C, Kochanov R V, Tan Y, Weislo P, Finenko A A, Nelson K, Bernath P F, Birk M, Boudon V, Campargue A, Chance K V, Coustenis A, Drouin B J, Flaud J M, Gamache R R, Hodges J T, Jacquemart D, Mlawer E J, Nikitin A V, Perevalov V I, Rotger M, Tennyson J, Toon G C, Tran H, Tyuterev V G, Adkins E M, Baker A, Barbe A, Canè E, Császár A G, Dudaryonok A, Egorov O, Fleisher A J, Fleurbaey H, Foltynowicz A, Furtenbacher T, Harrison J J, Hartmann J M, Horneman V M, Huang X, Karman T, Karns J, Kassi S, Kleiner I, Kofman V, Kwabia-Tchana F, Lavrentieva N N, Lee T J, Long D A, Lukashevskaya A A, Lyulin O M, Makhnev V Yu, Matt W, Massie S T, Melosso M, Mikhailenko S N, Mondelain D, Müller H S P, Naumenko O V, Perrin A, Polyansky O L, Raddaoui E, Raston P L, Reed Z D, Rey M, Richard C, Tóbiás R, Sadiq I, Schwenke D W, Starikova E, Sung K, Tamassia F, Tashkun S A, Vander Auwera J, Vasilenko I A, Viganin A A, Villanueva G L, Vispoel B, Wagner G, Yachmenev A, Yurchenko S N 2022 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **277** 107949
- [18] Down M J, Hill C, Yurchenko S N, Tennyson J, Brown L R, Kleiner I 2013 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **130** 260
- [19] Nemtchinov V, Sung K, Varanasi P 2004 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **83** 243
- [20] Nwaboh J A, Pratzler S, Werhahn O, Ebert V 2017 *Appl. Spectrosc.* **71** 888
- [21] Hanson R K, Spearrin R M, Goldenstein C S 2016 *Spectroscopy and Optical Diagnostics for Gases* (Cham: Springer International Publishing) p125
- [22] Li J, Du Y, Peng Z, Ding Y 2019 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **224** 197
- [23] Nwaboh J A, Qu Z, Werhahn O, Ebert V 2017 *Appl. Opt.* **56** E84
- [24] International Organization for Standardization 2008 <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/content/s/data/standard/05/04/50461.html>
- [25] Long J X, Zhang Y J, Shao L, Ye Q, He Y, You K, Sun X Q 2022 *Spectrosc. Spect. Anal.* **42** (in press) (in Chinese) [龙江雄, 张玉钧, 邵立, 叶庆, 叶庆, 何莹, 尤坤, 孙晓泉 2022 光谱学与光谱分析 **42** in press]

Measurement research of line intensity and self-broadening coefficient for NH₃ spectra in 4296–4302 cm⁻¹*

Long Jiang-Xiong¹⁾²⁾ Shao Li^{1)†} Zhang Yu-Jun^{3)‡} You Kun³⁾
 He Ying³⁾ Ye Qing¹⁾²⁾ Sun Xiao-Quan¹⁾²⁾

1) (*State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, National University of Defense Technology, Hefei 230037, China*)

2) (*Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China*)

3) (*National Engineering Research Center for Air Pollution and Greenhouse Gas Monitoring Technology and Equipment,*

Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 21 March 2022; revised manuscript received 18 April 2022)

Abstract

Spectral parameters of NH₃ in a range of 4296–4302 cm⁻¹ in the HITRAN database are different from the actual situation as they are derived from theoretical calculations. In order to correct the spectral parameters of NH₃ in this range in HITRAN, tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology and metrological theory are used to measure the absorption spectrum high-purity NH₃ in the range of 4296–4302 cm⁻¹ at 2–10 Torr. The line intensity and self-broadening coefficient of the main absorption line of NH₃ in this band are retrieved and their uncertainty are calculated by comprehensively considering main factors including pressure, temperature, optical path of gas cell, wavenumber and line shape fitting. The discrepancies between our measured line intensities and latest peer-measured results are within 20%. The biases between our self-broadening coefficients and the ones in HITRAN2020 are within 14%. Their uncertainties are in a range of the 0.63–2.7% and 0.77–5.4%, respectively, which are smaller than the uncertainty range of 10–20% in the HITRAN database. Some of the measured spectral parameters are not recorded in HITRAN. The experimental results in this work are of significant reference in supplementing and correcting the HITRAN spectral parameters of NH₃ in the range of 4296–4302 cm⁻¹.

Keywords: ammonia, laser absorption spectroscopy, TDLAS, line intensity, self-broadening coefficient

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220504

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62033012) and the Key Research and Development Program of Anhui Province, China (Grant No. 201904a07020093).

† Corresponding author. E-mail: shaoli-ei@163.com

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

4296—4302 cm^{-1} 范围内氨气光谱线强与自展宽系数测量研究

龙江雄 邵立 张玉钧 尤坤 何莹 叶庆 孙晓泉

Measurement research of line intensity and self-broadening coefficient for NH_3 spectra in $4296\text{--}4302\text{cm}^{-1}$

Long Jiang-Xiong Shao Li Zhang Yu-Jun You Kun He Ying Ye Qing Sun Xiao-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 164204 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220504

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220504>

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

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

物理学报. 2020, 69(7): 074201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191832>

基于Tikhonov正则化参数矩阵的激光吸收光谱燃烧场二维重建光路设计方法

Development of beam arrangement design for tunable diode laser absorption tomography reconstruction based on Tikhonov regularization parameter matrix

物理学报. 2020, 69(22): 227801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201144>

基于光强与吸收率非线性同步拟合的吸收光谱测量方法

Laser intensity and absorbance measurements by tunable diode laser absorption spectroscopy based on non-line fitting algorithm

物理学报. 2018, 67(5): 057801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171905>

$2.0\text{ }\mu\text{m}$ 附近模拟呼吸气体中 $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ 同位素丰度的高精度实时在线测量

Highly precise and real-time measurements of $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ isotopic ratio in breath using a $2\text{ }\mu\text{m}$ diode laser

物理学报. 2018, 67(6): 064206 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171861>

基于多角度投影激光吸收光谱技术的两段式速度分布流场测试方法

Two-stage velocity distribution measurement from multiple projections by tunable diode laser absorption spectrum

物理学报. 2019, 68(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191223>

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>