

可见近红外波长标准物质的研制

张振元 陈新华 冯国进 张巧香 郑春弟

Development of visible near-infrared wavelength reference materials

ZHANG Zhenyuan, CHEN Xinhua, FENG Guojin, ZHANG Qiaoxiang, ZHENG Chundi

引用本文:

张振元, 陈新华, 冯国进, 等. 可见近红外波长标准物质的研制[J]. 应用光学, 2024, 45(5): 1042–1048. DOI: 10.5768/JAO202445.0505002

ZHANG Zhenyuan, CHEN Xinhua, FENG Guojin, et al. Development of visible near-infrared wavelength reference materials[J]. Journal of Applied Optics, 2024, 45(5): 1042–1048. DOI: 10.5768/JAO202445.0505002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0505002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

可见近红外波段光谱辐射采集系统的设计与应用

Design and application of visible–near infrared band spectral radiation acquisition system

应用光学. 2019, 40(4): 557–562 <https://doi.org/10.5768/JAO201940.0401005>

太瓦飞秒脉冲激光峰值功率测量装置及测量不确定度分析

Peak power measurement device of terawatt femtosecond pulsed laser and measurement uncertainty analysis

应用光学. 2024, 45(2): 398–404 <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0203001>

透射式能见度仪校准装置的研制及测量结果分析

Development of transmission visibility meter calibration device and analysis of measurement results

应用光学. 2023, 44(6): 1355–1361 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0605001>

近红外偏振无关超透镜研究

Research on near-infrared polarization-independent metalens

应用光学. 2020, 41(3): 591–596 <https://doi.org/10.5768/JAO202041.0305001>

高温状态下的材料法向光谱发射率测量

Measurement of normal spectral emissivity of materials at high temperature

应用光学. 2023, 44(3): 580–585 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0303002>

近红外超透镜的设计与制备

Design and fabrication of near-infrared metalens

应用光学. 2021, 42(6): 1102–1106 <https://doi.org/10.5768/JAO202142.0604002>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

文章编号: 1002-2082 (2024) 05-1042-07

可见近红外波长标准物质的研制

张振元^{1,2}, 陈新华¹, 冯国进², 张巧香², 郑春弟²

(1. 北京建筑大学 机电学院城市轨道交通车辆服役性能保障北京市重点实验室, 北京 100044;
2. 中国计量科学研究院 光学与激光计量科学研究所, 北京 100029)

摘 要: 为拓宽标准物质波段范围, 采用物化性能稳定的掺杂有镨钕稀土元素的玻璃作为可见波长的标准物质的原材料, 同时采用物化性能稳定的聚苯乙烯片 (厚度 1 mm) 作为近红外波长的标准物质的原材料, 利用二者互不影响的特点, 并且将其叠加使用会拓展波段范围, 由此研制了可见近红外波长标准物质。以 F 检验法对样品的均匀性进行了检验, 用线性拟合法对样品的稳定性进行考察, 通过溯源至国家基标准的方式解决了溯源性, 确定了标准物质中的波段范围为 430 nm~2 550 nm, 不确定度为 0.1 nm~1.0 nm。弥补了当前标准物质中波段范围覆盖太窄的缺陷。

关键词: 可见近红外波长; 标准物质; 吸收峰; 测量不确定度

中图分类号: TN206

文献标志码: A

DOI: 10.5768/JAO202445.0505002

Development of visible near-infrared wavelength reference materials

ZHANG Zhenyuan^{1,2}, CHEN Xinhua¹, FENG Guojin², ZHANG Qiaoxiang², ZHENG Chundi²

(1. Beijing Key Laboratory of Performance Guarantee on Urban Rail Transit Vehicles, School of Mechanical-Electronic and Vehicle Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Institute of Optics and Laser Metrology, National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to broaden the wavelength range of the standards, the glass doped with praseodymium and neodymium rare earth elements with stable physical and chemical properties was used as the raw material of the visible wavelength reference material. At the same time, the polystyrene sheet (thickness of 1 mm) with stable physical and chemical properties was used as the raw material of the near-infrared wavelength reference material. The visible and near-infrared wavelength reference material was developed by using the characteristics that the two did not affect each other, and the superposition of the two would expand the band range. The uniformity of the sample was tested by F test method, and the stability of the sample was investigated by linear fitting method. The traceability was solved by tracing to the national standard. The band range of standard material was determined to be 430 nm~2 550 nm, and the uncertainty was 0.1 nm~1.0 nm, which made up for the defect that the wave range coverage in the current reference material is too narrow.

Key words: visible near-infrared wavelengths; reference materials; absorption peak; measurement uncertainty

引言

现代光谱学飞速发展, 波长标准已广泛应用于各行各业。可见和近红外谱段的连用, 是分析未知有机化合物或者无机化合物极为有效的重要手段, 其具备检测速度快、价格低廉等优点, 在食品新鲜度检测、食用油种类以及质量测评、土壤有机含量测试等诸多领域有着不可替代的重要作用,

现已被广泛应用于工业、农业、医药、食品等领域^[1]。

随着技术的发展, 越来越多的设备集成了可见和近红外波段的综合测量能力, 为保证仪器测量结果的可靠性、准确性, 需要定期对仪器进行校准, 以保证测量结果的准确。因此, 标准物质的研制就显得尤为重要。

波长标准物质所承载的物理量为波长, 本质上

收稿日期: 2023-09-25; 修回日期: 2023-11-27

基金项目: 国家重点研发专项 (2021YFF0600204)

作者简介: 张振元 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事材料光谱研究。E-mail: z085400zzy329@163.com

通信作者: 陈新华 (1983—), 男, 副教授, 主要从事机电工程研究。E-mail: chenxinhua@bucea.edu.cn

冯国进 (1981—), 男, 副研究员, 主要从事材料光谱光度计量研究。E-mail: fengguojin@nim.ac.cn

为长度量, 属于基本国际单位制范畴^[2]。基本物理量在整个科学体系中极为重要。在 1960 年的国际计量大会上, 使用 He-Ne 激光器来测量⁸⁶Kr 原子在真空中发射的光的波长, 并将测量的结果定义为一米长度。

国际对此领域一直有较大和较持续的研究, 成

果斐然, 各国根据需求, 在波长标准领域开展了大量的研究。由于基准对各个国家的重要性, 当前各个国家长度量的顶级基准的量值一般保存在光频率上, 通常称之为光频标^[3]。波长则根据 $\lambda = c/f$ 转化, 其中 c 为光速。光频典型的发展进程参见图 1。

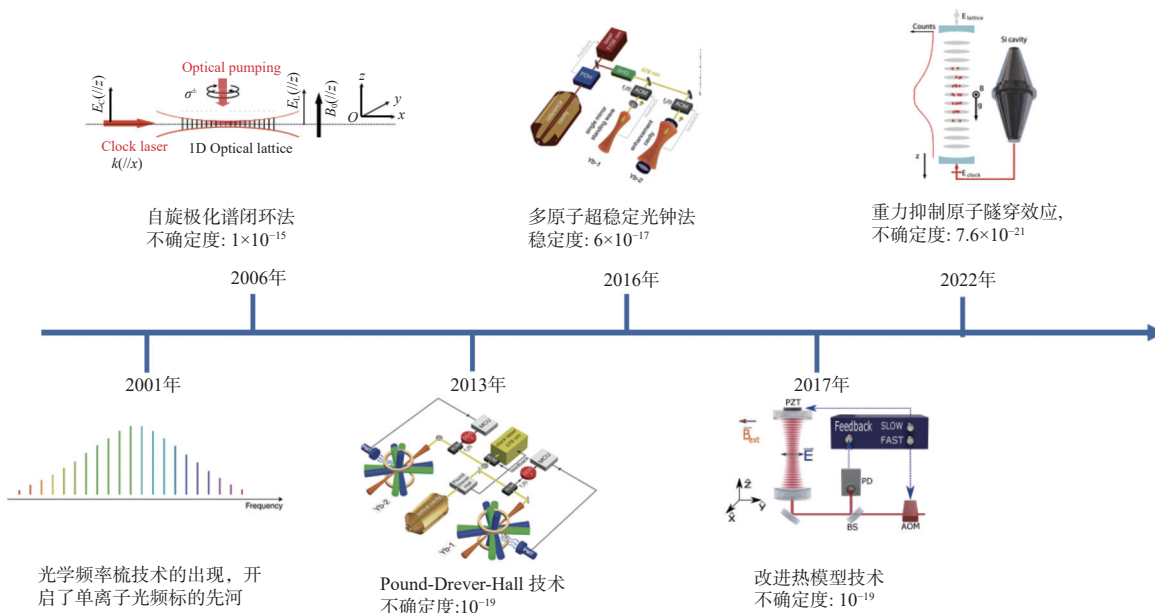


图 1 光频率标准的研制进展

Fig. 1 Progress in development of optical frequency standards

从图 1 中可以看出, 频率梳技术出现后, 经过 20 年的发展, 当前频率测量的不确定度已经达到了 10^{-21} 量级的不确定度水平^[4]。不过, 这些高精度的频率基准由于造价太高, 难以搬动, 主要用于高精尖的时间计量领域, 在短期内难以进入标准物质体系, 其还有很大的发展空间^[5]。

633 nm 碘稳频的 He-Ne 激光器是一种广受欢迎、易于搬动、可输出准确度较高的波长值的应用设备。这类设备的不确定度水平与光频标的不确定度水平相差甚远, 但也可以达到 10^{-11} 的量级, 可满足常规的高精度需求^[6]。除 633 nm 碘稳频的 He-Ne 激光器外, 531 nm 碘稳定二极管激光器等各类稳频率激光器也取得了长足的进步, 这些激光器目前主要用于长度计量领域^[7]。尽管如此, 微型化和易移动是标准物质的重要特点, 但目前这类激光器的可靠性还有待进一步提升。

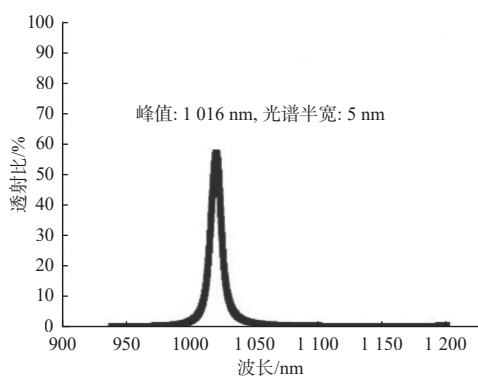
再一类波长标准器为气体放电类, 利用原子能级跃迁产生特定的谱线。例如各类的谱线灯, Hg 谱线灯、Kr 谱线灯等。在这类波长标准器中有一部分已经成为了标准物质, 使用简单, 便于携

带, 不确定度一般位于 pm 量级^[8]。

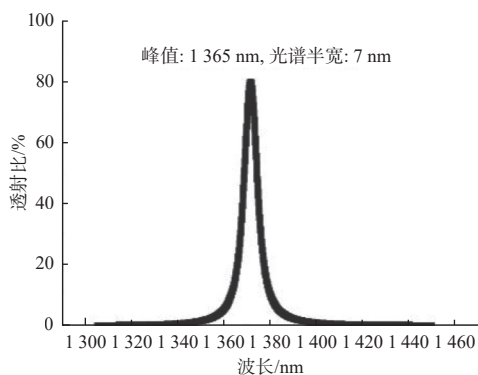
除了主动光源外, 还有被动波长标准。被动光源中分为 2 类, 一类利用光干涉效应制成干涉滤光片, 利用透射峰来保存波长值^[9-10]。例如 GBW(E)130446 就是依据此原理, 通过不同膜系和基底材料的设计, 使得滤光片只在特定波长范围内透光。这类滤光片的优点是峰值波长可根据需求任意调整, 如图 2 所示。主要有以下缺点: 1) 难以在单一滤光片单元内设计多个峰值, 往往一个滤光片只能提供一个标准值, GBW(E)130446 就包括 5 片独立的滤光片; 2) 干涉滤光片对入射光的入射角度有严格要求, 且长期稳定性欠佳, 不确定度稍差, 不适用于恶劣的使用场景。

另外一类为通过材料自身吸收峰特性, 利用透射峰来保存波长值。例如很多设备采用水蒸气作为参考标准。水蒸气是无处不在的, 它在整个近红外光谱区域都存在振动带, 最突出的波段是在 $5\,000\text{ cm}^{-1} \sim 5\,600\text{ cm}^{-1}$ 以及 $7\,000\text{ cm}^{-1} \sim 7\,425\text{ cm}^{-1}$ 之间^[11]。但在大多数情况下, 这些谱线太窄且间隔太近, 即使是在 0.125 cm^{-1} 的分辨率下, 水的波长

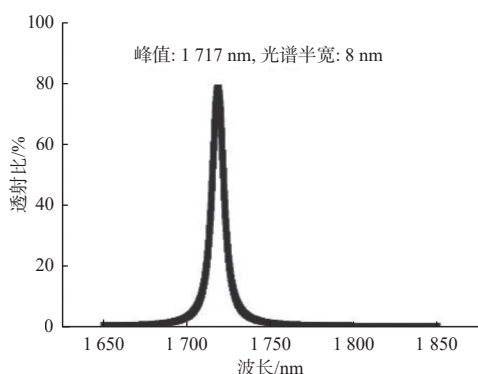
范围仍是不可分辨的多重态,且地球上不同位置处的水蒸气中同位素含量并不一致,对波长的一致性也有影响,因此,其不适合作为近红外光谱仪器的波长标准,未获得当前国际上全行业的认可^[12]。



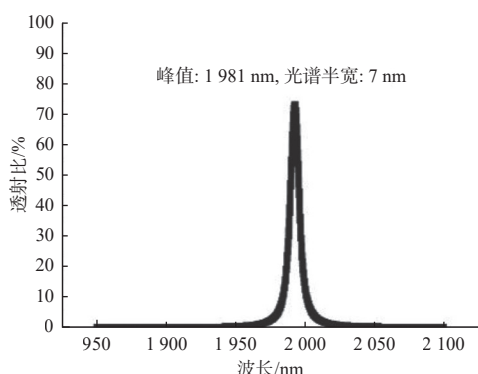
(a) GBW(E)130446-1



(b) GBW(E)130446-2



(c) GBW(E)130446-3



(d) GBW(E)130446-4

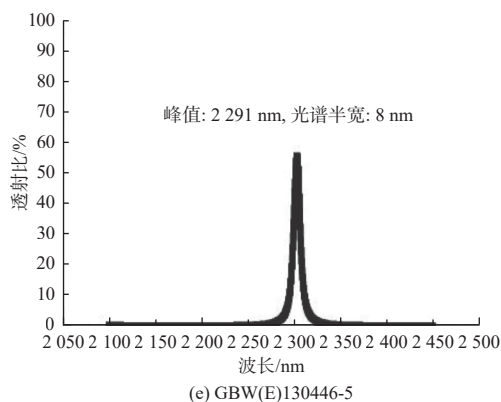


图 2 基于干涉峰的波长标准物质

Fig. 2 Wavelength reference materials based on interference peaks

美国国家标准与技术研究院(NIST)提供了多个用于高分辨率红外光谱仪器校准的气体标准参考物质,如 SRM 2519(波长范围为 1 530 nm~1 565 nm)和 SRM 2517(波长范围为 1 510 nm~1 540 nm)等。虽然这些 SRM 提供了对基本 SI 单位(米)的可溯源性,但其 x 轴的范围非常窄,普适性稍差,目前尚未大面积推广,目前主要用于光通讯领域的波长校准^[13]。

不同于上述气态的波长标准物质,液态和固体标准物质的易于保存、便于携带、不易泄露的特点则更受行业内的欢迎。

以三氯苯为代表的液体物质,其吸收光谱很容易在光程为 1 cm 的比色皿中获得。在上世纪 90 年代,曾经用于各类分光光度计的波长校准,并写入了部分标准中。但液体的挥发问题限制了它的进一步发展^[14]。

以稀土氧化物为代表的固体标准物质在近红外光谱中的特性是非常显著的。稀土氧化物在许多基质中可以形成稳定的玻璃,稳定度远超气体和液体^[15],不过固体的可用的标准物质的种类远小于气体和液体。近红外波段标准物质的典型光谱如图 3 所示,图 3(a)工作在反射模式,应用面受限;图 3(b)虽然工作在透射模式,但其波长覆盖范围不足。

当前,我国现有的波长标准物质主要集中在用于以分光光度计类或傅里叶变换类光谱仪校准的领域。可见波段有以 GBW(E)130095 为代表的氧化钛类,以 GBW(E)130121 为代表的镨钕类,以 GBW(E)130166 为代表的镨钆类和在近红外波段以 GBW(E)130446 为代表的近红外干涉滤光片类等 4 种类型。这些现有的标准物质的缺点在于,只

具备校准一个波段(可见波段或者近红外波段)的能力,无法全面覆盖整个可见至近红外波段。为此,本文研制了该标准物质,并解决了溯源的量值源头问题。

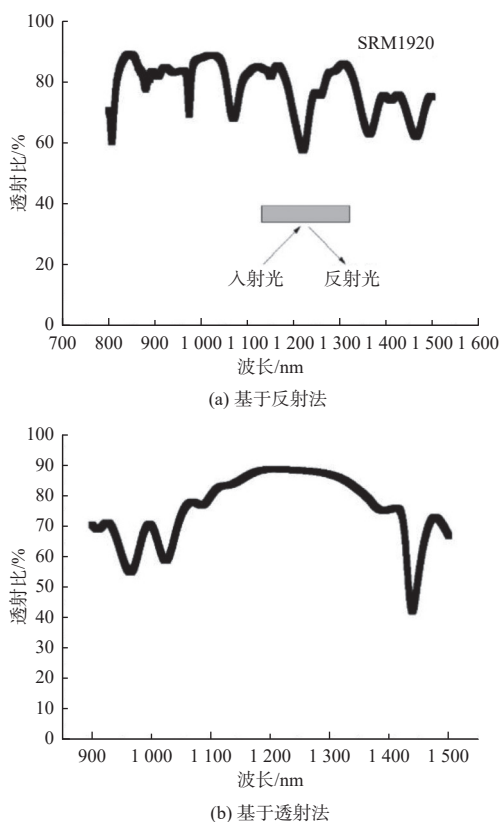


图3 固体稀土波长标准物质

Fig. 3 Wavelength reference materials of solid rare earth

1 主要原料的选择和制备

在材料的选择上,项目研制所采用的基础材料均采用国际已经广泛应用的标准物质材料,并对其进行组合定值。这样做的优点在于,这些材料的稳定性、均匀性均已经过广泛的考核和大量的应用,较为稳妥。

大量的实验表明,锆钽玻璃在近红外波段属于光谱中性,聚苯乙烯片在可见波段属于光谱中性,可以进行互补。将二者组合叠加,形成一种新的滤光片,这种组合是一种较好的优选方案,最终研制的组合式滤光片光谱图如图4、图5所示。

在制备方面,锆钽玻璃加工工艺同已有的GBW(E)130121相同即可。即在玻璃基底中融入一定量的稀土而成。单厚度和常规锆钽标准物质(2 mm)略有不同,为1 mm。

聚苯乙烯片的制备需要采用高纯聚苯乙烯颗粒

为基材,在熔融状态下拉膜压片,再对表面进行打磨处理。厚度控制在1 mm即可。厚度太薄或者太厚,均会对1 000 nm~2 500 nm的吸收峰的质量有影响。

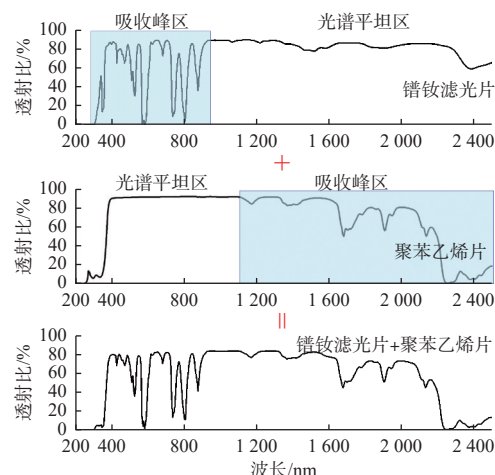


图4 可见-近红外标准物质的光谱图

Fig. 4 Spectra of visible near-infrared reference materials

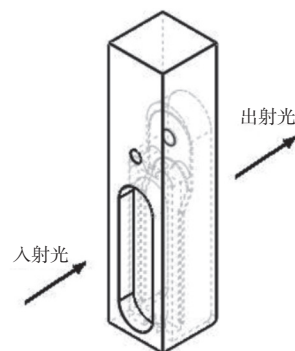


图5 样品放置装置

Fig. 5 Sample placement device

2 均匀性检验

共制作成品标准物质30套,抽样15片进行分析,标号分别为1#, 2#, ..., 14#, 15#。通过国家计量标准装置直接测量。在380 nm~1 000 nm波段,采用CARY 5000分光光度计进行测量。在1 000 nm~2 500 nm波段采用傅里叶变换红外光谱仪(BRUKER 80 V)进行测量。

可见波段测量时,仪器带宽设定为2 nm,扫描波长间隔为0.1 nm。近红外波段测量时,光谱分辨率为8 cm⁻¹。采用3次样条插值后的光谱曲线来判定峰值波长的局部最小值。

根据测量结果,均匀性检验采用的分析方法为方差分析法(F检验法)。从标准物质总体单元中

抽取 $m(m=15)$ 个单元, 对每一个单元进行 $n(n=3)$ 次测量, 测量结果见表 1。

表 1 峰值的均匀性统计分析(P01 峰位)
Table 1 Statistical analysis of peaks uniformity (P01 peak position)

样品编号	测量1	测量2	测量3
1#	431.33	431.33	431.32
2#	431.38	431.33	431.27
3#	431.30	431.33	431.35
4#	431.35	431.35	431.35
5#	431.33	431.35	431.35
6#	431.34	431.36	431.37
7#	431.35	431.37	431.35
8#	431.25	431.37	431.36
9#	431.37	431.36	431.36
10#	431.38	431.33	431.33
11#	431.36	431.33	431.33
12#	431.32	431.38	431.33
13#	431.27	431.30	431.38
14#	431.33	431.34	431.36
15#	431.33	431.33	431.36

3 稳定性检验

为了监测标准样品的长期稳定性, 针对同一批样品, 每隔数月进行一次测量, 采用随机抽样方法, 测量时间间隔最短为 3 个月。

利用直线拟合法, 评估稳定性对不确定度的影响, 仍以第一个峰值为例, 分析结果见表 2 和表 3。

表 2 稳定性统计分析(C-P01 峰位)
Table 2 Statistical analysis of stability (C-P01 peak position)

时间x/月	量值y/nm
0	431.37
4	431.38
8	431.38
11	431.37

表 3 直线拟合分析结果
Table 3 Straight-line fitting analysis results

分析项目	计算结果
x均值	5.75
y均值	431.38
斜率 b_1	0.000 104 999
截距 b_0	431.375 291 3
斜率不确定度 $s(b_1)$	0.000 876 79
设定有效期/月	24
不确定度贡献	0.021 042 95

表 3 中 x 代表时间, y 代表标准物质特性值, 拟合成一条直线, 则有斜率 b_1 , 其表达式为

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

截距可根据下式计算:

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}$$

则斜率的不确定度计算公式为

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\text{式中 } s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2}{n - 2}。$$

4 定值及不确定度评估

本标准物质采用国家基标准装置并采用绝对测量法定值。

本级标准物质质量值主要为波长, 量值溯源至国家“光谱光度计标准滤光器”标准装置(国量标计证字 140 号)和“中红外规则透射比标准装置”(国量标计证字 246 号)。

标准值的总不确定度由三部分组成: 第一部分来源于国家基标准装置定值结果的不确定度 u_A ; 第二部分是物质不均匀性和物质在有效期内的稳定性所引起的标准不确定度 u_H 和 u_T 。则合成标准不确定度 u_c 为

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_H^2 + u_T^2}$$

最终的定值结果及对应的不确定度见表 4。

表 4 标准物质质量值不确定度汇总表
Table 4 Summary table of uncertainty in quality values of standards

吸收峰编号	定值	不确定度	带宽
1	431.3	0.1	2 nm
2	473.5	0.2	2 nm
3	513.7	0.1	2 nm
4	529.9	0.1	2 nm
5	572.6	0.1	2 nm
6	585.8	0.1	2 nm
7	684.9	0.1	2 nm
8	739.3	0.1	2 nm
9	748.0	0.1	2 nm
10	807.4	0.1	2 nm

表 4 (续)

吸收峰编号	定值	不确定度	带宽
11	1049.4	1.0	0.9 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹
12	1228.3	0.6	1.2 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹
13	1364.9	0.6	1.5 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹
14	1679.6	0.6	2.3 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹
15	1906.2	0.6	2.9 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹
16	1948.1	0.6	3.0 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹
17	2135.4	0.6	3.6 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹
18	2253.6	0.6	4.1 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹
19	2537.2	0.6	5.1 cm ⁻¹ 或8 cm ⁻¹

5 同类标物技术指标对比

与同类标准物质相比, 其技术指标的差异参见表 5。本标准物质中的波段范围覆盖了现有的同类标准物质的波长范围, 弥补了同类标准物质中波段范围太窄的缺陷。

表 5 同类标物的技术指标对比

Table 5 Comparison of technical indicators of similar targets

标物编号	波长范围/nm	不确定度(k=2)
GBW(E)130550(本标物)	430 ~2 550	0.1 ~1.0
GBW(E)130446	900 ~2 500	1.0
GBW(E)130121	400 ~900	0.3

6 结论

本文通过将一片谱钹玻璃和一片聚苯乙烯片合成在一起的方式, 研制出了一种可见近红外波长标准物质, 并确定了该标准物质的波段范围为 430 nm~2 550 nm, 扩大了当前标准物质中的波段范围。均匀性、稳定性检验表明, 标准物质均匀稳定, 符合国家标物的管理要求。并且首次给出了该物质不同光谱分辨率下的峰值, 尤其适用于傅里叶变换近红外光谱仪的校准。该物质已经被国家市场监督管理总局批准为国家二级标准物质, 标准物质编号 GBW(E)130550。该标准物质目前年均发售量过百套, 得到了大量用户的肯定, 具有重要的应用价值。

参考文献:

- [1] ZHANG A, XIONG Z X, CHEN X T, et al. Ytterbium optical lattice clock with instability of order 10⁻¹⁸[J]. *Metrologia*, 2022, 59(6): 065009.
- [2] OELKER E, HUTSON R B, KENNEDY C J, et al.

Demonstration of 4.8 × 10⁻¹⁷ stability at 1 s for two independent optical clocks[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(10): 714-719.

- [3] AI D, QIAO H, ZHANG S, et al. Study of optical clocks based on ultracold 171Yb atoms[J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(9): 090601.
- [4] 赵国栋, 卢晓同, 常宏. 光学频率标准研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(11): 3788.
- ZHAO Guodong, LU Xiaotong, CHANG Hong. Research progress of the optical frequency standard[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(11): 3788.
- [5] Boulder Atomic Clock Optical Network (BACON) Collaboration. Frequency ratio measurements at 18-digit accuracy using an optical clock network[J]. *Nature*, 2021, 591(7851): 564-569.
- [6] BROWN R C, PHILLIPS N B, BELOY K, et al. Hyperpolarizability and operational magic wavelength in an optical lattice clock[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(25): 253001.
- [7] LEE S, PARK C Y, LEE W K, et al. Cancellation of collisional frequency shifts in optical lattice clocks with Rabi spectroscopy[J]. *New Journal of Physics*, 2016, 18(3): 033030.
- [8] BLOOM B J, NICHOLSON T L, WILLIAMS J R, et al. An optical lattice clock with accuracy and stability at the 10⁻¹⁸ level[J]. *Nature*, 2014, 506: 71-75.
- [9] ALKHUDDER K. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy: a universal analytical technique with promising applications in forensic analyses[J]. *International Journal of Legal Medicine*, 2022, 136(6): 1717-1736.
- [10] ALI S, NAVEED A, HUSSAIN I, et al. Diagnosis and monitoring of hepatocellular carcinoma in Hepatitis C virus patients using attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2023, 43: 103677.
- [11] HE W D, HU A Y, DONG C, et al. Design of a compact analog complex correlator for millimeter-wave radiation temperature measurement system[J]. *Micromachines*, 2023, 14(4): 867.
- [12] 孟祥瑞, 苏国贤, 苑震生. 原子冷却技术的发展[J]. *低温物理学报*, 2021, 43(1): 1-17.
- MENG Xiangrui, SU Guoxian, YUAN Zhensheng. Progress on atom cooling techniques[J]. *Low Temperature Physical Letters*, 2021, 43(1): 1-17.

- [13] 蒋磊, 李硕, 徐昊晟. 紫外可见波长溶液标准物质的研制[J]. 化学分析计量, 2024, 33(2): 1-6.
JIANG Lei, LI Shuo, XU Haosheng. Development of ultraviolet-visible wavelength solution reference materials[J]. Chemical Analysis & Metrics, 2024, 33(2): 1-6.
- [14] 尤瑜生, 吴立军, 柳洪超. 红外波长标准物质的研制[J]. 化学分析计量, 2010, 19(1): 4-6.
YOU Yusheng, WU Lijun, LIU Hongchao. Development of infrared wavelength reference material[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2010, 19(1): 4-6.
- [15] 冯国进, 马宇轩, 梁凤臣, 等. 聚苯乙烯红外波长标准物质的研制[J]. 计量技术, 2019(12): 3-5.
FENG Guojin, MA Yuxuan, LIANG Fengchen, et al. Development of polystyrene infrared wavelength reference material[J]. Metrology Science and Technology, 2019(12): 3-5.