

文章编号: 1672-8785(2007)08-0027-06

逐线积分气体吸收模型及其在 FTIR 气体检测中的应用

方 静, 刘文清, 张天舒

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

摘 要: 介绍了一种精确的逐线积分痕量气体吸收模型, 该模型适用于中红外波段大气环境中痕量气体和污染气体检测的理论研究和工程应用。该模型利用 HITRAN 光谱数据库, 考虑了展宽、线翼截断、温度修正及光谱分辨率变化等情况, 可以有效地模拟大气环境中多种气体的红外吸收特征。文中详细描述了模型的算法细节, 并给出了模型计算的结果与傅里叶变换光谱仪 (FTIR) 实测数据的对比, 还举例介绍了吸收模型在 FTIR 气体探测技术中的实际应用, 并使用该模型对测量的红外傅里叶变换光谱进行了定量分析, 模拟了计算校准谱, 并与实测光谱进行了非线性最小二乘拟合, 实现了在无需测量校准气体的情况下同时对多种气体进行浓度的反演。

关键词: 逐线积分; FTIR; 气体检测**中图分类号:** O657.33 **文献标识码:** A

A Line-by-line Trace Gas Absorption Model and Its Application in FTIR Gas Detection

FANG Jing, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu

(Key Lab of Environmental Optics & Technology, CAS, Hefei 230031, China)

Abstract: An accurate line-by-line trace gas absorption model which is useful for the theoretical research and engineering application of atmosphere trace gas (or pollution gas) detection in the mid-infrared waveband is presented. Because the HITRAN molecular spectrum database is used and the factors such as spectral line width, far wings, temperature correction and spectral resolution are taken into account, the model can be used to simulate the infrared absorption characters of various gases in atmosphere effectively. The algorithm of the model is described in detail and the results calculated by the model are compared with those measured by the Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR). The practical application of the absorption model in the FTIR gas detection technology is given. The model is used to analyze the measured FTIR spectrum quantitatively and simulate the reference spectrum which is fitted to the measured spectra by using a nonlinear least square algorithm. Thus, the retrieval of the concentration of several kinds of gases can be implemented without reference gases at the same time.

Key words: line-by-line; FTIR; gas detection**收稿日期:** 2007-04-06**基金项目:** 国家自然科学基金 (10274080)**作者简介:** 方静 (1979—), 女, 2004 年于中科院合肥智能机械研究所取得工学硕士学位, 现为安徽光学精密机械研究所在读博士研究生, 主要从事环境光学和红外光谱学方面的研究工作。

1 引言

痕量气体辐射特性的理论计算,需要对波数(频率)进行积分,主要有两种方法:谱带模型法和逐线积分法^[1]。谱带模型法计算相对简单,但每一种模型只适用于一种气体,且对大多数谱带模型来说,光谱分辨率不高。逐线积分是一种精确的谱线计算方法,它需要大量的谱线参数数据。各种气体的吸收线参数可由基本量子力学理论计算出来,而有限数量的谱区间隔也是有据可查的。美国空军菲利普斯地球物理实验室(AFCRL)组织编辑了高分辨率大气吸收线参数数据库,最初于1973年推出(AFCRL-TR0096),并经多次补充(1983年、1978年、1992年、1996年、2000年、2004年),形成了包含H₂O、CO₂、CO、O₃、CH₄和N₂O在内的39种重要气体分子的吸收线参数数据库(HITRAN Database)^[2]。基于HITRAN谱线参数,人们开发了几种较为成功的逐线积分大气模型,如FASCODE^[3]和LBLRTM^[4]等,但是这些模型主要用于大气辐射传输的研究领域,在痕量气体、污染气体检测等应用研究中,这些逐线积分计算模型并不合适。

本文利用HITRAN谱线参数数据库,研究一种基于逐线积分方法的偏重于大气环境中痕量气体、污染气体检测的理论研究和工程应用的红外气体吸收模型,详细介绍了该模型的实现细节,并介绍了该模型在红外傅里叶变换光谱(FTIR)气体检测中的应用实例。

2 逐线积分的痕量气体吸收模型

2.1 原理

逐线积分(line-by-line)是逐条计入气体吸收谱线贡献的精确透过率计算模型^[5]。一种气体的吸收带由几百到近万条吸收线组成。在吸收带内,吸收系数的变化很大。在吸收线中心附近,只要波数改变0.001cm⁻¹,吸收系数就会有量级的变化,而在吸收区的翼区,吸收系数的变化就相对缓慢。对于给定的一种气体成分,某一确定波数上的透过率是邻近所有N条谱线的吸收效应叠加的结果。为了精确计算Δv波段范围内经

过光程R后的气体平均透射率τ,可用数值积分的方法进行逐线积分。

首先求得单条谱线的平均透射率:

$$\tau(v) = \frac{1}{\Delta v} \int_{\Delta v} \left\{ \exp \left[- \int_0^R \sigma(x, v) \rho(x) dx \right] \right\} dv \quad (1)$$

在分子的单线吸收处理中,假定在Δv内只包含一条光谱线,其中σ(x, v)是该条谱线在波数v处的吸收系数,单位为cm²molec⁻¹; ρ(x)是x处的吸收分子浓度,气体的总量α由气体浓度沿光程路径的积分计算得到,单位为molec·cm⁻²。

若光谱间隔Δv包含有N条光谱线,则应将每条谱线的平均透射率相乘:

$$\tau(v) = \frac{1}{\Delta v} \int_{\Delta v} \left\{ \exp \left[- \sum_{i=1}^N \int_0^R \sigma_i(x, v) \times \rho(x) dx \right] \right\} dv \quad (2)$$

式中,σ_i是第i条谱线在波数v处的分子吸收系数。

分子吸收系数是积分线强与谱线线型f(v)的卷积:

$$\sigma(x, v) = S \otimes f(v) \quad (3)$$

上式中的线强参数S来自HITRAN数据库。HITRAN中列出的吸收线参数包括了谱线位置(以cm⁻¹为单位)、谱线线强(以296K时的cm⁻¹mol⁻¹cm²为单位)、空气半展宽(以296K时的cm⁻¹atm⁻¹为单位)以及低能态能量(以cm⁻¹为单位)等等。由于参数都是在296K标准温度下给出的,可采用以下公式进行线强参数的温度修正计算:

$$S = S_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^\beta \exp \left(\frac{E''}{kT_0} - \frac{E''}{kT} \right) \quad (4)$$

式中, S₀是参考温度为T₀时的线强, E''为低能态跃迁能量, k为玻耳兹曼常数,指数β可因分子不同而异,一般来说,对线形分子,可取1, 对非线性形分子,可取1.5, 对O₃, 可取2.5^[6]。

式(3)中的f(v)是吸收谱线的线型函数,描述光谱线强度在中心频率v附近的分布关系,即光谱线强度随频率分布的外形轮廓。

谱线线型是由于温度、压力等外界因素扰动了气体分子能级而产生的, 能级展宽也会使谱线有一定的宽度。谱线的自然加宽很小, 可以忽略。这里主要考虑两种谱线加宽效应: (1) 分子之间互相碰撞, 导致碰撞加宽; (2) 分子热运动速度差异造成多普勒效应, 导致多普勒加宽^[7]。

碰撞展宽的谱线形状为洛仑兹 (Lorentz) 线型函数 $f_L(v)$, 它与气压有关, 也与温度有关, 但后者不如前者关系密切:

$$f_L = \frac{\alpha_L}{\pi} \frac{1}{(v - v_0)^2 + \alpha_L^2} \quad (5)$$

式中, α_L 为洛仑兹半宽:

$$\alpha_L = \gamma_{air} (296/T)^n P_t \quad (6)$$

式中, γ_{air} 为空气增宽半宽, P_t 为总气压。

多普勒展宽的谱线形状为高斯线型函数 $f_G(v)$, 与温度有关:

$$f_G = \frac{1}{\alpha_G \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{(v - v_0)^2}{\alpha_G^2} \right] \quad (7)$$

式中, α_G 为高斯半宽:

$$\alpha_G = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (8)$$

式中, c 是光速, m 是分子量, k 是玻耳兹曼常数, T 是温度, v_0 是中心频率 (波数)。

为了使模型的适用范围更广, 用户可以根据需要指定线型。在 20km 以下的低层大气中, 碰撞加宽起主导作用; 而在高层 (20km ~ 50km) 大气中, 碰撞加宽和多普勒加宽共同起作用, 这时可以使用伏伊特线型 $f_V(v)$, 它是洛仑兹线型和高斯线型的卷积。令 $t = (v - v')/\alpha_G$, $y = \alpha_L/\alpha_G$, $x = (v - v_0)/\alpha_G$, 则 $f_V(v)$ 定义为

$$f_V(v) = \frac{1}{\alpha_G \sqrt{\pi}} K(x, y) \quad (9)$$

式中, 伏伊特函数 $K(x, y)$ 定义为

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{y^2 + (x - t)^2} \exp(-t^2) dt \quad (10)$$

在洛仑兹线型的情况下, 由于线型的远翼区较强, 线翼截断对计算结果影响很大。在吸收模型中, 截断是随半宽而变化的, 就是说, 截断波数 $v_c = \beta \alpha_L$, 这里 β 是一个常数。数值计算表明, 当截断波数与谱线中心的距离约为洛仑兹半宽的 200 倍时, 计算才稍受影响。为了在不影响精度的前提下, 尽量提高计算速度, 吸收线中心附近的积分步长要以小于谱线半宽的波数间隔来计算, 一般需要小于 10^{-3}cm^{-1} , 在翼区积分步长可大到 0.1cm^{-1} 。

上面描述了吸收模型对单一组分、单层均匀介质的计算。对于复杂组分, 模型先逐一计算各种成分各自的吸收, 然后将它们叠加到一起。对于非均匀介质, 模型将路径中的气体分为很多层, 分别计算每层的光学吸收, 然后总计各层吸收得到总的吸收。

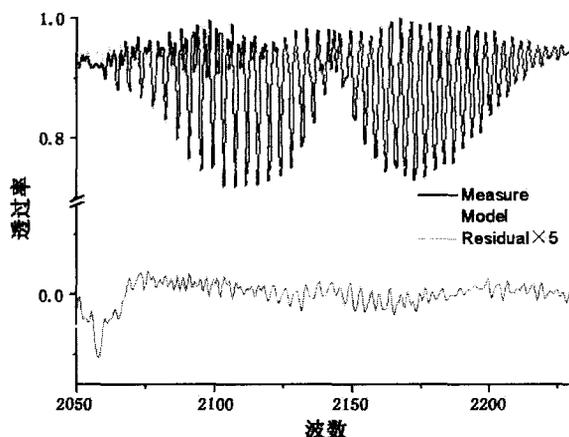


图 1 模型计算与傅里叶变换光谱仪实测的对比

由于实际的光谱测量设备都不处于理想状态, 测量时会给光谱中引入各种误差因素 (如采样、截断和光源的扩展性等), 导致测量光谱分辨率的下降。通常用仪器线型 (ILS) 函数来衡量光谱仪对分辨率的影响, 它可以被看作光谱仪对一条单色谱线的响应。数学上可以用理论光谱和 ILS 的卷积来描述:

$$L_{measure} = L_{theory} \otimes ILS \quad (11)$$

在应用中, 模型要适应不同原理不同分辨率的光谱设备, 所以定义了多种仪器线型函数

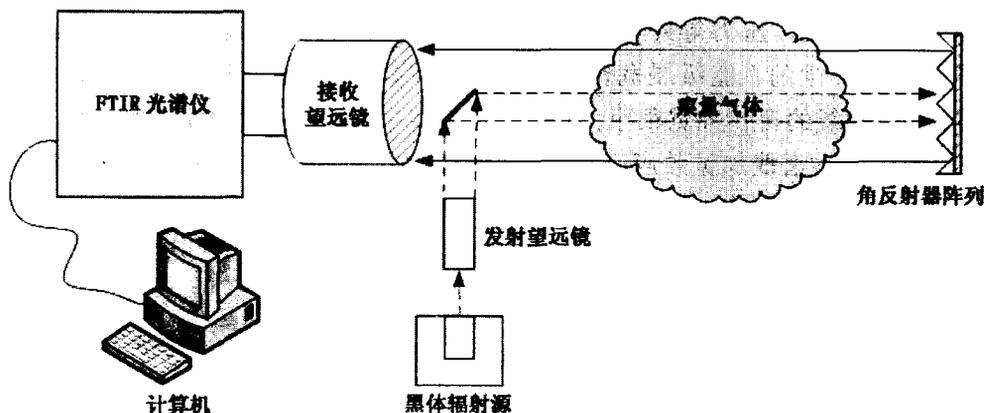


图2 开放光路的 FTIR 系统结构

以模拟分辨率降低的物理过程。

2.2 模型与实验的对比

为了检验模型是否准确，首先用光谱仪实际测量了标准气体的红外透过率光谱，然后用理论模型模拟计算同样条件下的气体透过率光谱，对二者进行了比较，如图 1 所示。实验中使 10cm 吸收池充满 490ppm 的 CO 标准气体，用傅里叶变换红外光谱仪测量其透过率。

3 应用与讨论

文章描述的逐线积分气体吸收模型在痕量气体、污染气体红外检测中具有广泛的应用。从高光谱分辨率的调谐激光光谱 (TDLAS) 方法、中分辨率的傅里叶变换红外光谱方法，到较低光谱分辨率的非分散红外 (NDIR) 方法均有应用的价值，限于篇幅，本文仅就模型在 FTIR 气体探测中的应用进行介绍。

傅里叶变换红外光谱技术是测量污染气体浓度常用的方法之一，FTIR 气体分析的高光谱分辨率使它具有了多组分痕量气体分析的能力；可以在线进行非接触测量，不会破坏待测物质的结构；可以在几秒钟时间内完成样品的快速测量，对很多气体的探测极限可达到 ppb 数量级。

图 2 是 FTIR 痕量气体多组分监测系统结构的示意图，红外光源采用高温黑体辐射源，它发射出的宽带红外辐射信号经发射望远镜压缩发散角之后，通过反射镜反射到远处的面阵角反射器阵列上；角反射器阵列使入射光按照原路

返回，进入接收望远镜，然后由在 FTIR 光谱仪中探测到的干涉图得到光谱，并在计算机中进行光谱分析与处理。

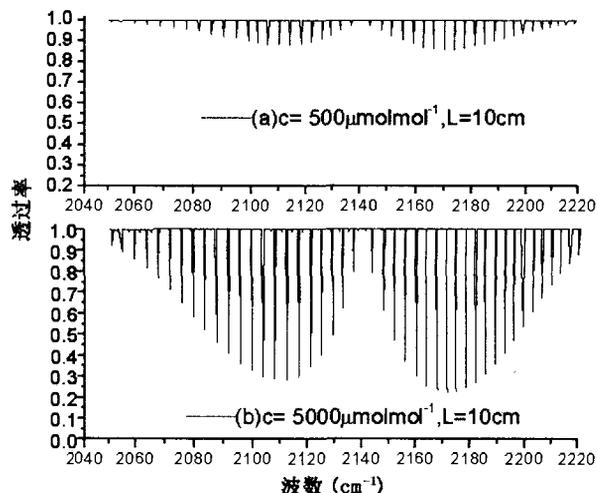


图3 不同浓度、相同光程条件下计算的 CO 透过率光谱

在对传统的封闭吸收池进行测量时，通常是使吸收池充满浓度已知的标准气体，获得校准谱，然后将测得的透过率谱与校准谱相互做比较，就可以确定气体浓度。由于使用的是开放光路实验系统，无法使标准浓度气体充满数百米长的光路，所以需要建立新的标定方法。应用 LBL 吸收模型进行计算，首先选取 Voigt 线型 $A_{\text{Voigt}}(\lambda)$ ，以 HITRAN 数据库中的分子吸收截面为基础，考虑光程长度等参数，并进行温度修正，模拟计算标准浓度气体的透过率光谱，把这种人工合成的校准谱作为浓度标定的基础，通

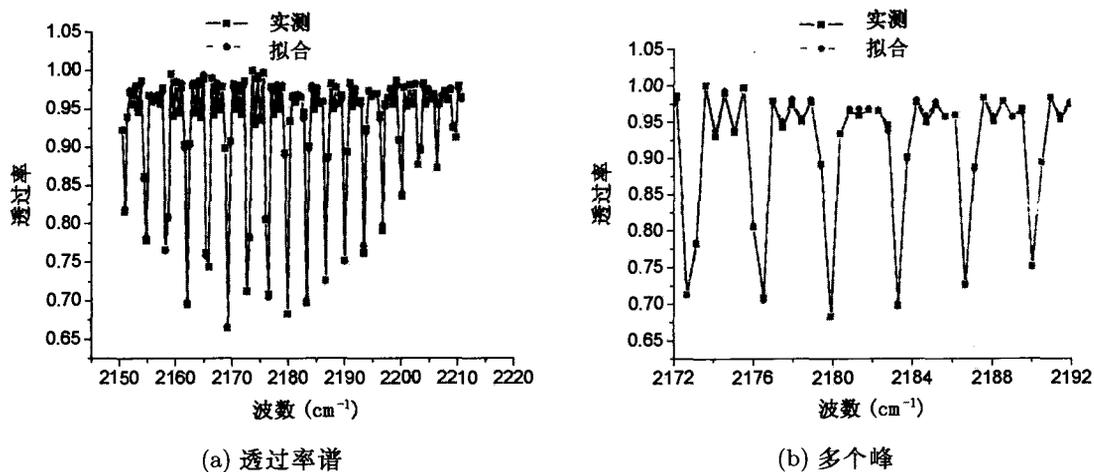


图 4 测量与校准光谱的非线性最小二乘拟合

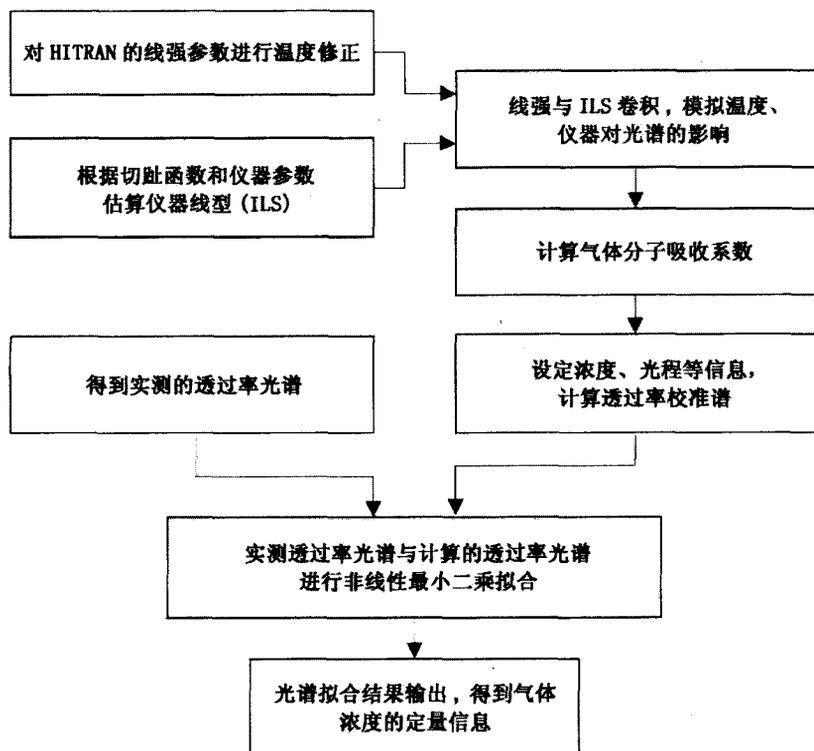


图 5 解析多组分痕量气体浓度的总体流程图

过算法可以模拟计算不同浓度下对应的单一气体的透过率谱, 如图 3 所示。也可以获得多种气体成分的复合透过率谱。这些模拟计算得到的透过率光谱就是合成的校准谱, 它们就是浓度标定的基准。

通过合成校准谱得到浓度基准之后, 将测量的透过率和模拟计算的校准谱做非线性最小二乘拟合, 就可以从测量光谱中解析出多种气

体的浓度。

非线性最小二乘拟合是一个迭代过程: 假设一个浓度初始值模拟计算校准谱, 再将这个校准谱与测量谱进行比较, 判断校准谱与测量谱之间误差是否最小。如果误差没有达到最小, 则修改浓度值并重复前一步的计算, 直到得到使误差最小的一个浓度值。这个过程可以描述为搜索 $\tau_{cal}(v_j, \alpha)$ 中的最优浓度参数 α , 通过使目

标函数 $\chi^2(\alpha)$ 最小化寻求最优解。

$$\chi^2(\alpha) = \sum_{j=1}^N [\tau_j - \tau_{cal}(v_j, \alpha)]^2 \quad (11)$$

式(11)表示测量透过率光谱 τ_j 与计算的透过率光谱 $\tau_{cal}(v_j, \alpha)$ 之间残差的平方和, 式中的 j 对应于数字光谱 τ 中的 N 个数据点; 参数 α 中包括各条谱线的位置、线强 S 和压力展宽系数 γ_L^0 , 它们影响透过率 $\tau_{cal}(v_j, \alpha)$ 的计算。非线性最小二乘估计的 Levenberg-Marquardt 算法对于同时反演这些参数非常有效。对测量得到的透过率光谱采用非线性最小二乘拟合的结果如图 4 所示, 图 4(a) 为较宽波段的测量光谱与拟合光谱的比较; 图 4(b) 为窄波段即大约 20cm^{-1} 范围内光谱非线性拟合的结果, 吸收峰的位置、峰的半宽和峰值大小拟合得很好。

综合本节的讨论, 从光谱中解析多组分痕量气体浓度的总体流程可以用图 5 表示。

4 结论

本文介绍了一种精确的逐线积分气体吸收模型, 谱线参数来自 HITRAN 数据库, 可以有效地模拟大气环境中多种气体的吸收特征。模型计算的结果与傅里叶变换光谱仪实际测量吻合得很好。模型适合于大气环境中痕量气体、污染气体检测的理论研究和工程应用。

文中还举例介绍了吸收模型在 FTIR 气体探测技术中的实际应用。使用该模型在 HITRAN 分子光谱数据库提供线强参数的基础上, 模拟计算校准谱, 并与实测光谱进行了非线性最小二乘拟合, 实现了在无需测量校准气体的情况下同时对多种气体浓度的反演。

参考文献

- [1] Goody R M, Yung Y L. Atmospheric Radiation: Theoretical Basis [M]. Oxford: Oxford University Press, 1989, 125-181.
- [2] L S Rothman, D Jacquemart, A Barbe, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic databases [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2005, 139-204.
- [3] Smith H J P, Dube D J, Gardner M E, et al. FASCOD-FAST Atmospheric Signature Code (Spectral Transmittance Radiance) [R]. AFGL-TR-78-0081, Scientific Report, 1978, (2).
- [4] Clough S A, Kneizys F X, Anderson G P, et al. The updated LBLRTM_ver 5.21 [EB/OL]. 2000, <http://www.rtweb.aer.com/>
- [5] Zhang Hua, Shi Guangyu. A fast and efficient line-by-line algorithm on atmospheric absorption [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 2000, 24(1): 111-121.
- [6] 周秀骥, 陶善昌, 姚克亚. 高等大气物理学 [M]. 北京: 气象出版社, 1991, 690.
- [7] 廖国男. 大气辐射导论(第二版) [M]. 北京: 气象出版社, 2004, 14-20.

国外专利介绍

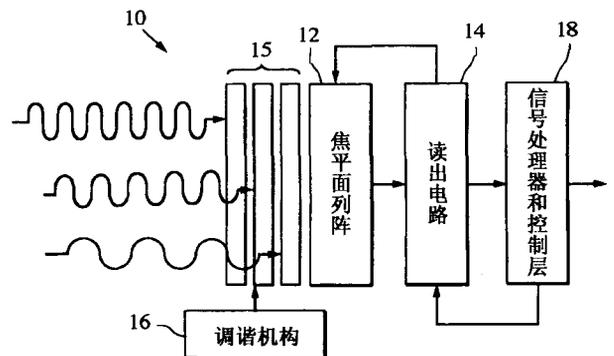
采用光子晶体的多光谱成像芯片

美国专利 US7145124
(2006年12月5日授权)

本发明提供一种在芯片上进行多光谱成像和数据管理的技术, 该技术基于一种具有像元级光谱调谐能力的自适应焦平面阵列, 这种自适应焦平面阵列是通过在一个宽带焦平面阵列上增加与像元配准的光子晶体膜而制成的。通过对这些光子晶体膜进行开/关或者改变材料结构、调谐其光子带隙, 便可以实现光谱调谐。这种自适应焦平面阵列能够瞬时地以不同的波段、空间分

辨率和灵敏度敏感一个场景的不同区域。

本专利说明书共 16 页, 其中有 8 张插图。



高编译