

## 傅里叶变换红外光谱(FTIR)非线性多点定标方法研究

刘志明, 高闽光, 刘文清, 陆亦怀, 张天舒, 徐亮, 魏秀丽

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

**摘要** 给出了线性定标和非线性多点定标的具体算法, 并且应用加拿大 BOMEM 公司的 MR-154 傅里叶变换红外光谱仪, 液氮制冷型中红外 MCT 探测器测量了中国科学院上海技术物理研究所研制的 HFY-300A 型黑体在几种不同温度下的辐射谱, 其中的一些辐射谱用于定标, 用其中的一个特定温度下的辐射谱来检验定标结果。结果表明这种非线性多点定标方法非常可靠, 理论辐射谱与定标后辐射谱相对偏差集中在 0.2% 附近, 最大相对偏差仍小于 0.4%。

**关键词** 傅里叶变换红外光谱(FTIR); 仪器相应; 定标; 黑体辐射

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2077-04

## 引言

傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术是 20 世纪 80 年代兴起的新谱学方法, 目前, 它已经被应用于化工、石油、地质、环境、煤炭、农业、医药、气象、空间技术等领域, 并在各领域的科研, 教学与生产中发挥重大作用<sup>[1]</sup>。傅里叶变换红外光谱仪已经成为这些领域的一个重要工具。欲善其事, 先利其器, 因此, 对傅里叶变换红外光谱仪的操纵控制、仪器响应函数、辐射定标方法等方面的研究显得尤为重要, 它们直接影响着测量结果的正确与否。本文着重介绍辐射定标方法<sup>[2-4]</sup>。

由于 FTIR 光谱仪探测器在各个波长处的仪器响应各不相同, 未定标的测量谱只是些不太规则的电信号数据, 不能从中得到光谱的相对强度和绝对强度。要从中提取有用的物理信息, 必须对这些电信号数据进行定标。由于探测器分为线性和非线性探测器, 与之相应的定标方法也有两种: 线性定标和非线性定标。为减小误差, 在实际中常常应用最小二乘法进行多点定标。本文给出了线性定标和非线性多点定标的具体算法, 并且应用加拿大 BOMEM 公司的 MR-154 傅里叶变换红外光谱仪, 液氮制冷型中红外 MCT 探测器测量了中国科学院上海技术物理研究所研制的 HFY-300A 型黑体在几种不同温度下的辐射谱, 其中的一些谱用于定标, 用其中的一个特定温度下的辐射谱来检验定标结果。结果表明这种非线性多点定标方法非常可靠, 理论辐射谱与定标后辐射谱相对偏差集中在 0.2% 附近, 最大相对偏差仍小于 0.4%。

## 1 原理

## 1.1 理论 Planck 函数

根据 Planck 辐射定律, 理想黑体以波数为变量的辐射亮度( $W \cdot (cm^2 \cdot sr \cdot cm^{-1})^{-1}$ )表示为

$$L_{\nu bb} = \frac{C_1 \nu^3}{\exp(C_2 \nu / T) - 1} \quad (1)$$

其中:  $\nu$  为波数, 单位是  $cm^{-1}$ ;  $C_1 = 1.191 062 \times 10^{-12} W \cdot cm^2 \cdot sr^{-1}$ , 称为第一辐射常数;  $C_2 = 1.438 786 K \cdot cm$ , 称为第二辐射常数;  $T$  为辐射体的绝对温度。

## 1.2 仪器定标

按照光谱仪探测器探测到的辐射与每个光谱通道的像元测量信号是否成正比关系, 可把探测器分为线性探测器和非线性探测器。定标时, 分别采取线性定标和非线性定标。

## 1.2.1 线性定标

线性探测器探测到的辐射与每个光谱通道的像元测量信号成正比, 见图 1。

光谱仪探测器探测到的辐射包括: 目标的辐射、背景的辐射和仪器自身的辐射。可表示为<sup>[5]</sup>

$$S^{\text{Measured}}(\nu) = K(\nu)(L^{\text{Source}}(\nu) + M^{\text{stray}}(\nu)) + S^{\text{bg}}(\nu) \quad (2)$$

其中:  $S^{\text{Measured}}(\nu)$  为仪器测量的辐射亮度;  $K(\nu)$  为仪器响应函数;  $L^{\text{Source}}(\nu)$  为目标辐射亮度;  $M^{\text{stray}}(\nu)$  为仪器自身的辐射亮度;  $S^{\text{bg}}(\nu)$  为背景辐射亮度。

扣除仪器自身辐射和背景辐射后的辐射为

$$S_0^{\text{Measured}}(\nu) = K(\nu)L^{\text{Source}}(\nu) \quad (3)$$

收稿日期: 2007-06-09, 修订日期: 2007-10-16

基金项目: 中国科学院创新方向性项目资助

作者简介: 刘志明, 1983 年生, 中国科学院安徽光机所在读硕士研究生

e-mail: zhimingliu@aiofm.ac.cn

仪器响应函数可表示为

$$K(\nu) = S_0^{\text{Measured}}(\nu) / L_{\text{Source}}(\nu) \quad (4)$$

其中

$$S_0^{\text{Measured}}(\nu) = S^{\text{Measured}}(\nu) - K(\nu)M^{\text{stray}}(\nu) - S^{\text{bg}}(\nu) \quad (5)$$

那么定标后的目标辐射亮度为

$$L_{\text{Calibrated}} = K(\nu)S_0^{\text{Measured}}(\nu) \quad (6)$$

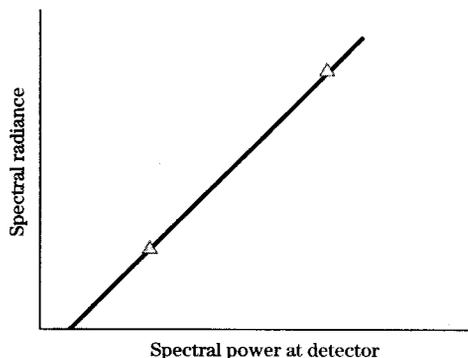


Fig. 1 Linear relationship between the spectral radiance and the power at the detector

1.2.2 非线性定标

实际的探测器几乎都是非线性的，探测器探测到的辐射与每个光谱通道的像元测量信号不是成正比关系，要进行非线性定标，其间关系见图 2。

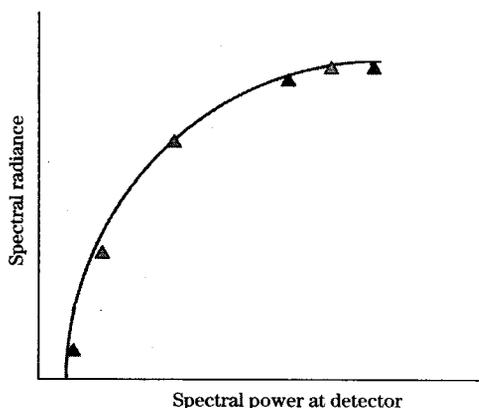


Fig. 2 Non-linear relationship between the spectral radiance and the detector response

可表示为

$$S_0^{\text{Measured}}(\nu) = Q(\nu)(L_{\text{Source}}(\nu))^2 + K(\nu)L_{\text{Source}}(\nu) \quad (7)$$

其中：Q(ν)为仪器非线性响应函数。

从(7)式可以看到，只要对黑体两个温度点的辐射进行测量，就可以得到仪器非线性响应函数 Q(ν)和线性响应函数 K(ν)。为了使两种仪器响应函数能够适应更多的温度，并且减小随机误差。我们对黑体多个温度点的辐射进行测量，如下

$$S_{01}^{\text{Measured}}(\nu) = Q(\nu)(L_{1\text{Source}}(\nu))^2 + K(\nu)L_{1\text{Source}}(\nu) \quad (8)$$

$$S_{02}^{\text{Measured}}(\nu) = Q(\nu)(L_{2\text{Source}}(\nu))^2 + K(\nu)L_{2\text{Source}}(\nu) \quad (9)$$

$$S_{03}^{\text{Measured}}(\nu) = Q(\nu)(L_{3\text{Source}}(\nu))^2 + K(\nu)L_{3\text{Source}}(\nu) \quad (10)$$

... ..

通过最小二乘法，找出仪器非线性响应函数 Q(ν)和线性响应函数 K(ν)，称作非线性多点定标。

这样，定标后的目标辐射亮度为

$$L_{\text{Calibrated}} = \frac{-K(\nu) + \sqrt{K(\nu)^2 + 4Q(\nu)S_0^{\text{Measured}}(\nu)}}{2Q(\nu)} \quad (11)$$

2 实验

2.1 实验设备

用加拿大 BOMEM 公司的 MR-154 傅里叶变换红外光谱仪探测不同温度时的黑体辐射谱，液氮制冷型中红外探测器 MCT(TeCdHg 碲镉汞)，响应波段为 500~5 000 cm<sup>-1</sup>，对应波长是 20~2 μm，分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>，16 次扫描平均，内外光栏 1.6 mm，卡塞格林式望远镜，为减少空气中水分和二氧化碳的吸收，黑体放在望远镜口<sup>[6,7]</sup>。

黑体采用中国科学院上海技术物理研究所研制的 HFY-300A 型黑体，主要技术指标如下：

温度范围	室温+5℃~400℃
辐射面	直径 128 mm(5 英寸)
控温方式	智能化控温测温仪
温度分辨率	0.1℃
温度稳定性	±0.1℃·h <sup>-1</sup>
空腔类型	45°同心槽体
传感器	PT100

2.2 实验结果

探测了黑体温度为 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340℃时的辐射谱，其中温度为 200, 220, 240, 260, 300, 320, 340℃时的测量辐射谱用于非线性多点定标(见图 3)，计算仪器的非线性响应函数 Q(ν)和线性响应函数 K(ν)。用温度为 280℃时的辐射谱来检验定标结果。图 4 是根据普朗克公式((1)式)计算的温度为 200, 220, 240, 260, 300, 320, 340℃时理论黑体辐射谱。

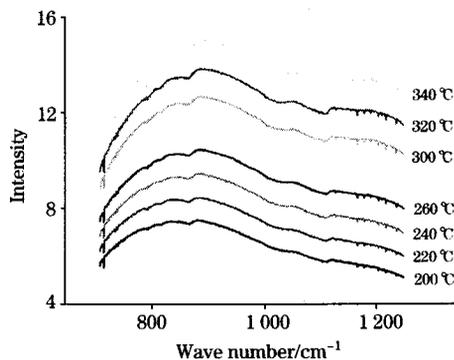


Fig. 3 Measured blackbody spectra under temperature 200, 220, 240, 260, 300, 320, 340℃

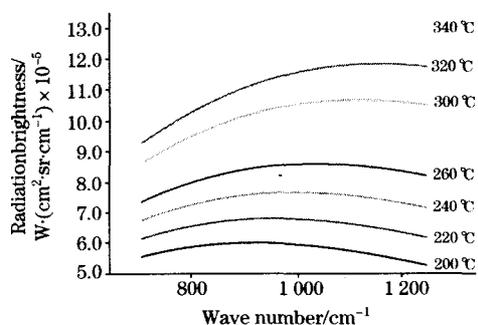


Fig. 4 Standard blackbody spectrum under temperature 200, 220, 240, 260, 300, 320, 340 °C

把图 3 和图 4 对应的数据代入(7)式组成如(8)~(10)式等一样的方程组, 通过计算机程序对这些方程组进行最小二乘法计算, 找出最优的仪器的非线性响应函数  $Q(\nu)$  和线性响应函数  $K(\nu)$ , 见图 5 和图 6。

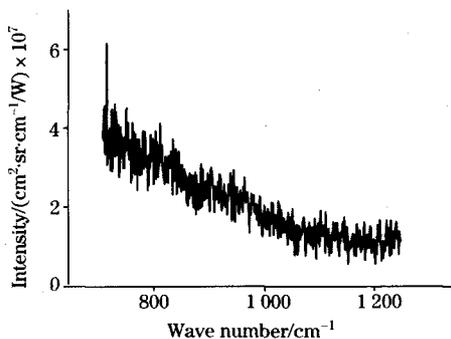


Fig. 5 Non-linear instrument response function

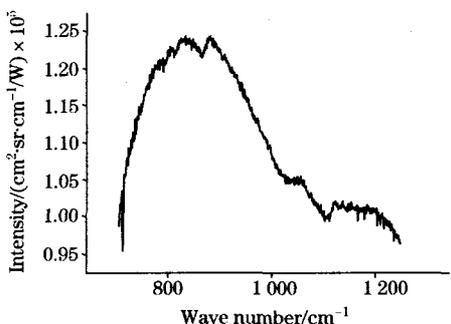


Fig. 6 Linear instrument response function

图 7 和图 8 分别是温度为 280°C 时黑体辐射的测量谱和理论谱, 可以看出在定标以前, 由于探测器的响应在各个波段各不相同, 测量谱和理论谱之间相差很大, 未定标的测量谱根本无法用于定性和定量分析。将测量谱数据代入(11)式, 可得定标后的辐射谱, 见图 9。图 10 是定标后的辐射与理论辐射谱的相对偏差, 可以看出相对偏差集中于 0.2% 附近, 最大相对偏差仍小于 0.4%。这说明这种非线性多点定标方法是非常准确的, 不仅可以得到相对辐射强度, 而且完全可以得到绝对的辐射亮度。

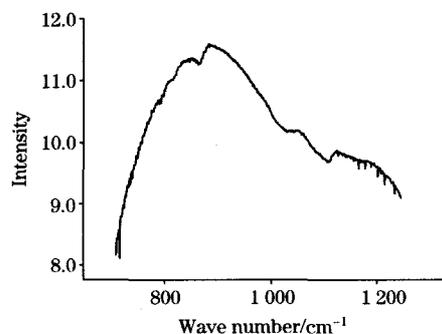


Fig. 7 Measured blackbody spectrum under temperature 280 °C

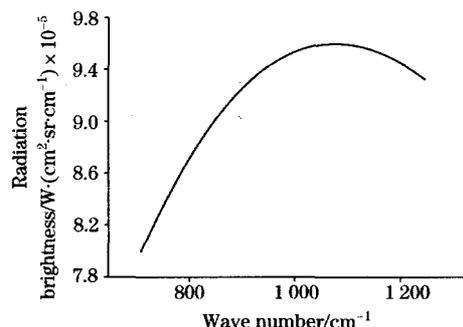


Fig. 8 Standard blackbody spectrum under temperature 280 °C

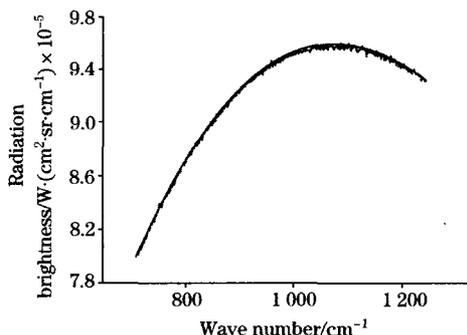


Fig. 9 Calibrated blackbody spectrum

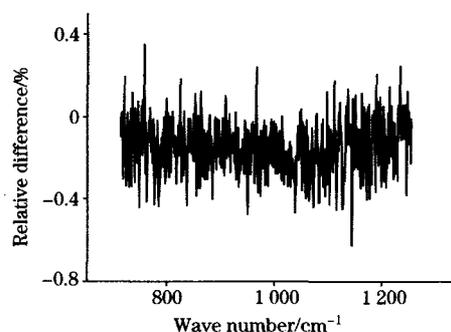


Fig. 10 Relative difference between calibrated blackbody spectrum and standard blackbody spectrum

### 3 结 论

从上述实验结果可以看出: 通过非线性多点定标, 可以把光谱仪探测到的不规则的电信号数据(图 7)反演到具有实际物理意义的辐射谱(图 9)。不仅可以给出辐射谱的相对强度, 还可以给出辐射谱的绝对强度, 并且反演的结果与理论

值吻合得相当好, 最大相对偏差还不到 0.4%(图 10)。这种定标方法的优势在于: 不必要定标黑体温度与目标辐射亮温严格一致, 由于找到了探测器非线性仪器函数  $Q(\nu)$  和线性仪器函数  $K(\nu)$ , 在定标时, 在一定范围甚至定标黑体温度不必包含目标辐射亮温, 这可以应用于无法估计目标辐射亮温时的测量。

### 参 考 文 献

- [1] WU Jin-guang(吴瑾光). Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Its Application, Vol. 1(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上册)). Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House(北京: 科学技术文献出版社), 1994. 442.
- [2] HUANG Zhong-hua, LI Yan, WANG Jun-de, et al(黄中华, 李 燕, 王俊德, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 399.
- [3] ZHANG Li-ming, ZHANG Lin, LI Yan(张黎明, 张 琳, 李 燕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 45.
- [4] Wang Junde, Wang Tianshu, Chen Zouru, et al. Spectrosc. Lett., 1997, 30(4): 783.
- [5] ZHANG Tian-shu, LIU Wen-qing, GAO Min-guang, et al(张天舒, 刘文清, 高闽光, 等). Optical Technique(光学技术), 2006, 32(2): 221.
- [6] ZHU Jun, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al(朱 军, 刘文清, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1573.
- [7] GAO Min-guang, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu, et al(高闽光, 刘文清, 张天舒, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1213.

## Study on the Method of FTIR Spectrum Non Linear Multiple Point Calibration

LIU Zhi-ming, GAO Min-guang, LIU Wen-qing, LU Yi-huai, ZHANG Tian-shu, XU Liang, WEI Xiu-li  
Key Lab of Environment Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

**Abstract** FTIR Technique has developed rapidly since 1980s, and has become increasingly important. It has been used in a variety of fields. In order to make sure the result is of nicety, the authors should manipulate the FTIR spectrometer accurately and study its instrument response function and calibration arithmetic. Because the instrument response of the detector of FTIR spectrometer is different at different wave band, the no-calibrated spectrum was ruleless. Without calibration, we can not obtain the absolute intensity, even relative intensity. There are two calibration arithmetics; Linear calibration arithmetic corresponding linear detector and non-calibration arithmetic corresponding non-linear detector. The present paper gave the arithmetic of linear calibration and non-linear multiple point calibration. The authors measured several blackbody spectra at some different temperatures. Some of them were used for calibration and one was used to test the result of calibration. The result indicated that this method of non-linear multiple point calibration was very good. The relative arbitrary between calibrated blackbody spectrum and standard blackbody spectrum was near 0.2%, while the maximum was still lower than 0.4%.

**Keywords** FTIR; Instrument response; Calibration; Blackbody radiation

(Received Jun. 9, 2007; accepted Oct. 16, 2007)