

文章编号:1001-9014(2006)01-0056-04

FTIR 发射光谱中室内气体热辐射源的优化设计及辐射特性研究

李奇楠¹, 徐晓轩¹, 武中臣¹, 宋宁¹, 张存洲¹, 俞钢²

(1. 南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071;

2. 南开大学讲座教授(美国 Dupont Display), 天津 300071)

摘要:从用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测量室内高温气体的红外发射光谱出发,对气体辐射源的几何参数进行了优化设计.讨论了辐射源的几何参数—— R 、 f 、 H 的范围.指出了获得高温气体不连续发射光谱和连续发射光谱的条件;对高温气体的辐射特性进行了研究.

关键词:发射光谱;优化设计;辐射特性;辐射源

中图分类号:TH744.11 **文献标识码:**A

STUDY ON OPTIMUM DESIGN AND RADIATION CHARACTERISTICS OF INDOOR GAS THERMAL RADIATION SOURCE IN FTIR EMISSION SPECTROMETRIC METHOD

LI Qi-Nan¹, XU Xiao-Xuan¹, WU Zhong-Chen¹, SONG Ning¹, ZHANG Cun-Zhou¹, YU Gang²

(1. The Photonics Center of the Physics Institute, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Visiting Professor of Nankai University(Dupont Display, California, USA), Tianjin 300071, China)

Abstract: Starting from the infrared emission spectra of the indoor high-temperature gas measured by Fourier-transform infrared(FTIR) spectrometer, the geometric parameters of the gas radiation source were optimized. The ranges of the geometric parameters R , f , H were discussed for the radiation source. The conditions of gaining the non-continual and continual emission spectrum of high-temperature gas were pointed out. The radiation characteristics of high-temperature gas were studied.

Key words: emission spectra; optimum design; radiation characteristics; radiation source

引言

FTIR 发射光谱与其吸收光谱最大的差别在于要用待测目标的红外辐射源来代替 FTIR 谱仪的光源.对于气体热辐射,其辐射性质除取决于气体的种类、热力学状态(温度和压力)外,还和气体的形状、尺寸有关.如何合理设计气体红外辐射源的尺寸以满足光谱仪要求,使谱仪获得高质量的发射光谱就成为了一个关键问题.

1 FTIR 光谱仪对辐射源的要求及高温气体热辐射源的物理模型

如图 1 所示,高温气体被收集到一金属辐射管

中,为保证被测气体不遇凝结,辐射管内壁与被测气体保持相同高温.辐射管前、后两端是由红外透光材料制成的圆形薄片,其前端位于透镜 L 的焦平面上. L 的焦距为 f , 半径为 R (这里为方便采用透镜, 实际情况下用离轴抛物面反射镜来代替透镜), 高温气体及辐射管共同构成了 FTIR 的辐射源. 辐射源发出的红外辐射经 L 变成有发散角的准平行光束进入 FTIR 谱仪. 由于辐射管与气体在相同的高温, 其管壁的热辐射作为背景是不利于实验测量的, 基于这点, 辐射管设计成圆台形状, 前端面半径为 R_1 , 后端面半径为 R_2 , 高为 H , 前、后端面的边缘与 L 的边缘在一条直线上, 且前端面的周围加水冷光阑^[1], 这样能使辐射管侧壁的红外辐射无法经过 L

收稿日期:2005-07-28, 修回日期:2005-10-30

基金项目:国家教育部振兴计划资助项目(A01504)

作者简介:李奇楠(1975-),男,黑龙江齐齐哈尔人,南开大学物理科学学院光子学中心硕士研究生,主要从事应用光谱学研究.

Received date: 2005-07-28, revised date: 2005-10-30

进入 FTIR 谱仪,降低了背景辐射.

FTIR 光谱仪的分辨本领定义为^[2]:

$$F = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (1)$$

ν 为波数, $\Delta\nu$ 为谱仪能分辨的最小波数间隔. 对给定的 F 值, 进入谱仪的光线孔径立体角 Ω 是有限制的:

$$\Omega = \frac{2\pi}{F} \quad (2)$$

入射光线孔径立体角 Ω 与平面角 θ 之间的关系为:

$$\Omega = \pi\theta^2 \quad (3)$$

则, 进入到干涉仪的平行光束之间夹角的最大限度为:

$$\theta = \sqrt{\frac{2\Delta\nu}{\nu}} \quad (4)$$

否则将降低 FTIR 谱仪的分辨率.

根据图 1 几何关系并考虑 θ 角较小, 辐射源特定的几何参数有如下关系式:

$$R_1 = \theta f \quad (5)$$

$$\text{tg}\phi = \frac{R}{f} + \theta \quad (6)$$

$$R_2 = H\left(\frac{R}{f} + \theta\right) + \theta f \quad (7)$$

在下面的讨论中, 将直接引用上述关系而不再一一指明.

2 辐射源几何参数的优化设计

忽略辐射管前、后端的透明薄片对气体辐射的吸收、反射及薄片自身的发射, 进入 FTIR 谱仪的辐射包括 3 个来源: (1) 辐射管内高温气体的辐射; (2) 辐射管后面的背景辐射通过辐射管的前、后端面进入谱仪, (3) 辐射管与谱仪之间的大气辐射. 若高温气体和大气都是均匀的, 进入谱仪的辐射亮度为^[3]:

$$L_e = (1 - \tau_A)L_A + \tau_A(1 - \tau_t)L_b + \tau_A\tau_tL_{bk} \quad (8)$$

τ_A 、 τ_t 分别为大气和高温气体的透过率, L_A 、 L_b 分别

是大气温度和高温气体温度下的黑体辐射亮度, L_{bk} 是背景辐射亮度. 没有高温气体时, 进入谱仪的辐射亮度为:

$$L_0 = (1 - \tau_A)L_A + \tau_AL_{bk} \quad (9)$$

设 FTIR 谱仪扫描过程中, 背景辐射没有明显变化, 用有、无高温气体的辐射亮度的差谱, 可以扣除大部分背景的影响以增强气体发射光谱的特征^[3], 由于辐射管距谱仪较近, 除水蒸气和二氧化碳强吸收波长处以外, 可认为大气吸收很微弱^[1], 即 $\tau_A = 1$. 则辐射亮度的差谱为:

$$\Delta L = L_e - L_0 = (L_b - L_{bk})(1 - \tau_t) \quad (10)$$

设辐射管前端面为 s_1 , 圆心为 o_1 , 后端面为 s_2 , 圆心为 o_2 , L 的圆心为 o . 在 s_1 上选取小面元 ds_1 , 如图 2, 从 ds_1 发出并进入 L 的辐射能量局限在一个以 L 边缘为界线的斜圆锥面内, 在辐射管里与这个斜圆锥面对顶的斜圆锥内的高温气体是发射这些辐射能量的源. 从 ds_1 发出, 沿法线夹角 θ_1 方向入射到 L 上的差谱辐射功率为^[4]:

$$dP = \Delta L ds_1 d\Omega_1 \cos\theta_1 = (L_b - L_{bk})(1 - \tau_t) ds_1 d\Omega_1 \cos\theta_1 \quad (11)$$

$d\Omega_1$ 为 ds_1 对应的沿 θ_1 方向的立体角元. 由 $\tau_t = e^{-Ac}$ 关系^[5], 式(11)写为:

$$dP = (L_b - L_{bk})(1 - e^{-Ac}) ds_1 d\Omega_1 \cos\theta_1 \quad (12)$$

A 为分子摩尔消光系数 ($L/\text{mol}\cdot\text{cm}$), c 为气体摩尔浓度 (mol/L), l 为 θ_1 方向上后端面一点到 ds_1 的距离 (cm). 在 L 表面选取面元 $ds = r dr d\varphi$, 有:

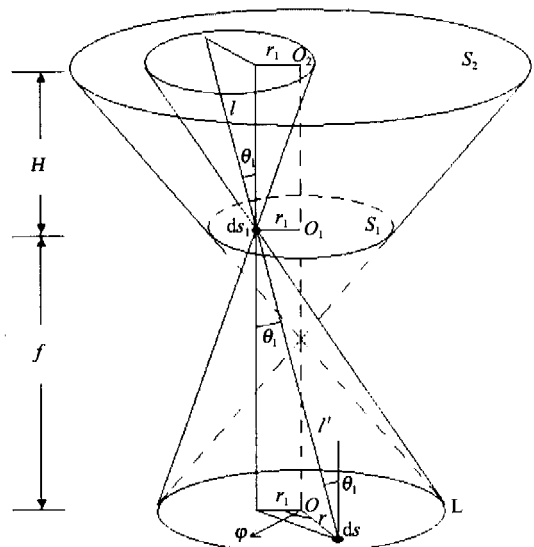


图 2 进入 FTIR 谱仪的辐射能量的计算
Fig. 2 The calculation of the radiation energy that enters into the FTIR spectrometer

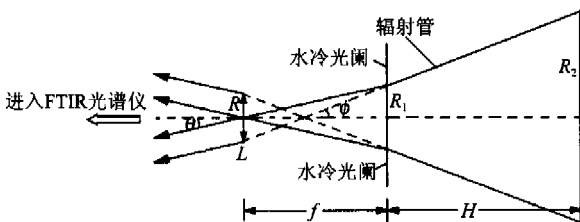


图 1 辐射管与透镜的截面图
Fig. 1 The sectional view of the radiation tube and lens

$$d\Omega_1 = \frac{r \cos\theta_1 dr d\varphi}{l^2} \quad (13)$$

式(13)代入式(12), 考虑 $\cos\theta_1 = \frac{H}{l} = \frac{f}{l'}$, $l'^2 = r_1^2 + r^2 - 2r_1 r \cos\varphi + f^2$, 一切长度量都以 cm 为单位, 有:

$$dP = 10^{-4} (L_b - L_{bk}) ds_1 \frac{f^2}{(r_1^2 + r^2 - 2r_1 r \cos\varphi + f^2)^2} (1 - e^{-\frac{AcH}{f} \sqrt{r_1^2 + r^2 - 2r_1 r \cos\varphi + f^2}}) r d\varphi dr \quad (14)$$

把式(14)对 L 表面积分, 考虑 s_1 面上有 $ds_1 = r_1 d\varphi_1 dr_1$, 再对 ds_1 进行积分, 得到从前端面 s_1 发射的进入 L 的所有差谱辐射功率:

$$P = 10^{-4} 2\pi (L_b - L_{bk}) \int_0^{\theta} r_1 dr_1 \int_0^R r dr \int_0^{2\pi} \frac{f^2}{(r_1^2 + r^2 - 2r_1 r \cos\varphi + f^2)^2} (1 - e^{-\frac{AcH}{f} \sqrt{r_1^2 + r^2 - 2r_1 r \cos\varphi + f^2}}) d\varphi \quad (15)$$

辐射源几何参数的优化, 即如何选取 R 、 f 、 H 使式(15)左端的 P 达到最佳值. P 达到最佳值, 一方面要求 P 有足够的绝对值, 使 FTIR 谱仪产生响应; 另一方面要求对 A 值不同的波长处, P 值要有一定的对比度, 来获得气体的不连续特征光谱. 考虑 R 要与 FTIR 谱仪入射孔径相匹配, 其取值应不大于 5cm 为宜.

取 $R = 3 \text{ cm}$, $\theta = 0.0447$ ($\nu = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$), $f = 1 \sim 30 \text{ cm}$, 作 $\frac{P}{L_b - L_{bk}}$ 曲线, 曲线上每一点都是一个三重积分, 如图 3. 在任意的 AcH 值处, P 随 f 增大而增大, 当 $f > 15 \text{ cm}$ 后, P 随 f 增大的趋势达到“饱和”. 故 f 值选取过大没有意义, 取 $f = 20 \sim 30 \text{ cm}$ 为宜.

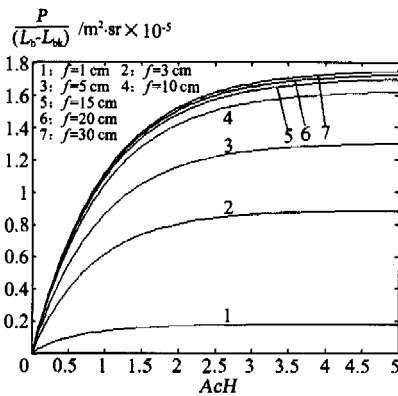


图 3 $R = 3 \text{ cm}$, $\theta = 0.0447$, $f = 1 \sim 30 \text{ cm}$ 范围时, $P/(L_b - L_{bk})$ 曲线
Fig. 3 The curve of $P/(L_b - L_{bk})$, when R is 3cm, θ is 0.0447 and f is from 1 to 30cm

若高温气体是含有 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 等官能团的有机蒸气, 表 1 给出了官能团特征峰的波数位置 (cm^{-1}), 中括号内的数值为特征峰的表现摩尔消光系数^[6]:

参照表 1, 作 $R = 3 \text{ cm}$, $\theta = 0.0447$, $f = 20 \text{ cm}$, $A = 5 \sim 300$ 下的 $\frac{P}{L_b - L_{bk}}$ 曲线, 曲线上每一点都是一个三重积分, 如图 4. 对于较小的 A 值, P 随 cH 变化缓慢, 对较大的 A 值, P 随 cH 变化剧烈. 无论 A 取何值, 随着 cH 的增加 P 都趋近于同一个数值. 此时, 对于不同的 A 值, 已无法区分其 P 值的不同, 气体的不连续发射光谱转化为连续发射光谱, 特征峰结构消失, 类似于黑体辐射.

表 1 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 官能团特征峰位置及表现摩尔消光系数

Table 1 The peak site and the mol-extinction coefficient of the functional group $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$				
$-\text{CH}_3$	2960[70]	2870[30]	1460[<15]	1380[15]
$-\text{CH}_2$	2925[75]	2850[45]	1470[8]	725—720[3]

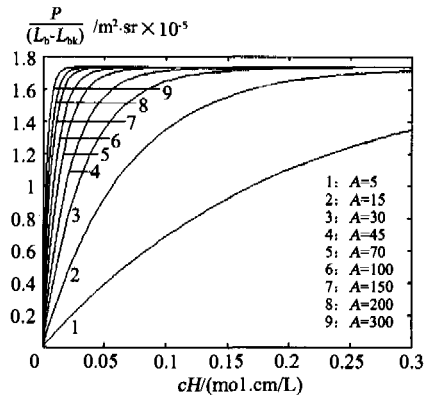


图 4 $R = 3 \text{ cm}$, $\theta = 0.0447$, $f = 20 \text{ cm}$, $A = 5 \sim 300$ 范围时, $P/(L_b - L_{bk})$ 曲线
Fig. 4 The curve of $P/(L_b - L_{bk})$, when R is 3cm, θ is 0.0447, f is 20cm and A is from 5 to 300

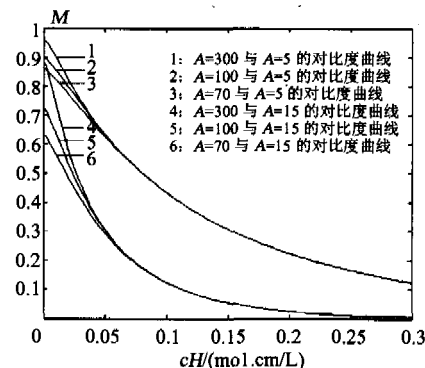


图 5 对比度曲线
Fig. 5 The curve of the contrast

依据对比度 $M = \frac{P_1 - P_2}{P_1 + P_2}$, 绘制图 4 的 M 曲线,

如图 5. M 随 cH 的增加而减小, cH 值过大, M 趋近于零, 气体发射光谱特征峰将消失, 所以 cH 不易过大. 若 $M=0.5$, cH 值应控制在 0.05 (mol. cm/L) 左右为宜. 此时既确保 FTIR 谱仪获得较大的人射能量, 又能观察到气体分子辐射的特征峰结构.

最后指出, 式(15)中的 $L_b - L_{bk}$ 变大, 图 3、4 的 P 值将普遍增加, 说明维持被测气体与背景之间的较高温差, 有利于 FTIR 谱仪获得较大的人射功率.

设高温气体为丁烷与氮气的混合, 取 $R = 3\text{cm}$, $f = 20\text{cm}$, $\theta = 0.0447$, $cH = 0.05$ (mol. cm/L), 丁烷分压 0.1atm , 气体温度 60°C , 可知当 $H \approx 10\text{cm}$ 时, 能获得质量较好的发射光谱. 此时 $R_1 \approx 0.9\text{cm}$, $R_2 \approx 2.84\text{cm}$.

3 气体辐射特性的研究

确定 H 之后, s_1 面上某点沿 θ_1 方向的差谱辐射亮度为:

$$\begin{aligned} \Delta L &= (L_b - L_{bk})(1 - \tau_1) \\ &= (L_b - L_{bk})[1 - e^{-Acl}] \\ &= (L_b - L_{bk})[1 - e^{-\frac{AcH}{\cos\theta_1}}] \end{aligned} \quad (16)$$

上式说明气体的差谱辐射亮度只由 θ_1 和 A 决定, 与 s_1 面上的具体点无关. θ_1 反映辐射亮度的方向特性, A 反映辐射亮度的光谱特性. 取 $cH = 0.05$ (mol. cm/L), 作 $\frac{\Delta L}{L_b - L_{bk}}$ 曲线, 如图 6 可以看到:

(1) 沿某一方向(θ_1 一定), $\frac{\Delta L}{L_b - L_{bk}}$ 在 A 值较小处随 A 显著增加, 当 $A > 50$ (L/mol. cm) 后, $\frac{\Delta L}{L_b - L_{bk}}$

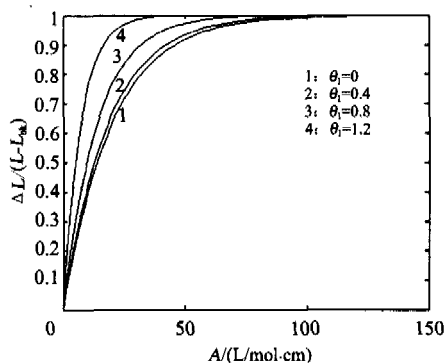


图 6 s_1 表面的辐射特性曲线

Fig. 6 The radiation characteristics curve of the s_1 surface

达到“饱和”, 类似于黑体辐射, 即气体辐射的光谱特性随 A 值的增加而降低.

(2) 对于某一波数的光(A 一定), 若 A 值较小 (< 50), 其差谱亮度随 θ_1 的增加而增大, 具有一定的方向特性; 对于 A 值较大的波数 (> 50), 差谱亮度几乎不随 θ_1 的变化而变化, 辐射的方向特性消失, 对于这些波数的光, s_1 端面可视为朗伯辐射表面.

4 结论

利用 FTIR 获得气体发射光谱, 要维持气体与背景之间较高的温差, 气体浓度与辐射管长度的乘积 cH 必须控制在一定的范围内, cH 值过大, 特征峰结构将消失, 气体的不连续光谱将转化为连续光谱(黑体辐射谱). 这是对 cH 值的上限要求; 另外, 由于 FTIR 谱仪的灵敏度, cH 值也将有下限要求, 即噪声等效浓度程长积 NECL, 这是在能观察到光谱信号前提下 cH 允许的最小值, 这和 FTIR 谱仪的灵敏度、系统信噪比、光谱分辨率等诸多因素有关, 作者将另文讨论.

REFERENCES

- [1] SHI DE-Heng, LIU Yu-Fang, SUN Jin-Feng, et al. Several factors of influencing measurement accuracy for a practical real-time temperature measurement system [J]. *J. Infrared Millim. Wave* (施德恒, 刘玉芳, 孙金峰等. 影响实用化实时测温系统测量精度的几个因素. *红外与毫米波学报*), 2004, 23(5): 396—400.
- [2] WU Jin-Guang. *The Technique and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy* [M]. Beijing: Science and Technology Document Press (吴谨光. *近代傅立叶变换红外光谱技术及应用*. 北京: 科学技术文献出版社), 1994: 19.
- [3] ZHANG Jun, XUN Yu-Long. Real-time remote detection of weak-spectra of chemical vapors using subtractive spectroscopy techniques [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (张骏, 荀毓龙. 差谱技术用于实时遥测化学蒸气微弱光谱. *光谱学与光谱分析*), 1998, 18(6): 649—653.
- [4] ZHANG Jian-Qi, FANG Xiao-Ping. *Infrared Physics* [M]. Xian: Xidian University Press (张建奇, 方小平. *红外物理*. 西安: 西安电子科技大学出版社), 2004: 26.
- [5] Wolfgang Finkelburg. Conditions for blackbody radiation of gases [J]. *J. Optical Society of America*, 1949, 39(2): 185—186.
- [6] NING Yong-Cheng. *Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy* [M]. Beijing: Science Press (宁永成. *有机化合物结构鉴定与有机波谱学*. 北京: 科学出版社), 2000: 485.