

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2016.02.04

傅里叶变换红外光谱仪光谱响应非线性试验研究

张术坤

(中航工业北京长城计量测试技术研究所, 北京 100095)

摘要: 利用傅里叶变换红外光谱仪测量不同温度黑体的光谱辐射, 采用最小二乘法进行数据拟合, 获得了光谱仪光谱响应的线性特性。为了更好地描述仪器的线性特性, 引入“光谱线性度”的概念, 通过实验得到 DTGS 及 MCT 探测器对应的仪器的光谱线性度曲线图, 直观反映出仪器光谱线性特性及影响因素, 据此方法可以确定线性度满足使用要求的探测器、测量光谱范围、测量目标的能量范围, 反映影响仪器线性度的内外因素, 具有重要的实际意义。

关键词: 傅里叶变换光谱仪; 光谱响应; 线性度; 最小二乘拟合

中图分类号: TB942; TH744.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2016)02-0013-03

Experimental Study of the Linearity of the FTIR Spectrometry Spectral Response

ZHANG Shukun

(Changcheng Institute of Metrology & Measurement, Beijing 100095, China)

Abstract: The present study assesses the linearity of a FTIR spectrometry using the blackbody. The least square method is used for the data fitting to gain the linearity of the spectral response of the spectrometry. The conception of “spectral linearity” is adopted and the curve diagram of the spectral linearity is obtained for the facilities of DTGS and MCT detectors, which reflects the spectral linearity characteristics and the influencing factors of the facilities. The detector, spectral range, and energy range which meet the requirements can be determined by the method, and the internal and external factors influencing the linearity can be shown by the diagrams. It is very important in the application.

Key words: FTIR spectrometry; spectral response; linearity; the least square method

0 引言

傅里叶变换红外光谱技术广泛应用于化工、石油、地质、环境等各领域。在利用傅里叶变换红外光谱仪测量目标红外辐射特性时, 为了获得绝对辐射能量, 需要对光谱仪的光谱响应进行标定^[1-4]。为了处理问题的方便, 光谱仪光谱响应一般作线性假设, 这样在数据处理时就会产生非线性误差, 对测量结果的准确度有很大影响。因此, 需要对仪器响应的线性度进行测量, 确定不同探测器对应的仪器光谱响应的线性范围。

1 试验介绍

1.1 试验装置

采用傅立叶变换红外光谱仪。光谱仪的探测器为

MCT/DTGS, 光谱范围为 $7800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 测试时分辨力选择 4 cm^{-1} 。采用两个温度范围不同的黑体, 高温黑体的温度范围为 $300 \sim 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 口径 50 mm , 低温黑体的温度范围为室温至 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 口径 60 mm 。

1.2 数据处理方法

1.2.1 光谱仪校准

根据仪器输出电压或电流对应入射能量的不同, 响应度可分为辐射通量响应度、辐亮度响应度、辐照度响应度。采用何种响应度取决于仪器测量的要求以及标定源在仪器视场中的大小。在利用光谱仪测量材料光谱发射率时, 均采用辐亮度响应度。假设光谱仪对于入射光谱辐射的响应是线性的, 则有

$$V(\lambda) = R(\lambda) [L(T, \lambda) + L_0(\lambda)] \quad (1)$$

式中: $V(\lambda)$ 为光谱仪测量结果; $R(\lambda)$ 为光谱仪的辐亮度响应函数; $L(T, \lambda)$ 为入射光谱辐射亮度; $L_0(\lambda)$ 为光谱仪内部杂乱的光谱辐射亮度。

目前, 光谱仪的校准主要有两种方法, 低温辐射计法和标准辐射源法^[5]。低温辐射计法比标准辐射源

收稿日期: 2015-06-09; 修回日期: 2016-01-18

基金项目: 国家“十二五”技术基础科研项目(JSJC2013205C207)

作者简介: 张术坤(1984-), 男, 工程师, 硕士, 从事计量测试技术研究及管理工作。

法准确度高,但由于其操作复杂,运行一次需要2~3天,每校准一次费用昂贵,所以低温辐射计校准法更适用于单个探测器光谱响应度校准,如果用于光谱仪整个系统的校准将会带来较大的随机误差。进行材料光谱发射率测量时,光谱仪校准选用黑体辐射源法,因此黑体辐射源性能指标的高低直接影响到校准曲线。另外,还需要黑体辐射源的口径充满光谱仪的视场,以进行亮度响应的标定。

在标定过程中利用黑体作为已知辐射源,为了确定 $R(\lambda)$ 和 $L_0(\lambda)$ 这两个参数,至少需要测量两个温度下的黑体光谱辐射亮度,称为两点校准法。由公式(1)得

$$V_1(\lambda) = R(\lambda)[L(T_1, \lambda) + L_0(\lambda)] \quad (2)$$

$$V_2(\lambda) = R(\lambda)[L(T_2, \lambda) + L_0(\lambda)] \quad (3)$$

由式(2)和式(3)求得 $R(\lambda)$ 和 $L_0(\lambda)$,即完成了对仪器的标定。令 $L_1 = L(T_1, \lambda)$, $L_2 = L(T_2, \lambda)$, 则

$$R(\lambda) = \frac{V_2 - V_1}{L_2 - L_1}, S_0 = RL_0 = V_1 - \frac{V_2 - V_1}{L_2 - L_1}L_1 \quad (4)$$

为了避免环境变化引起仪器 $R(\lambda)$ 和 $L_0(\lambda)$ 的短期漂移,利用两点法校准时,往往使用两个不同温度的参考黑体,而不是利用一个变温黑体。在利用光谱仪进行发射率测量时,国内外基本都利用双参考黑体法获得其光谱响应及背景函数。多点校准法是从两点校准法延伸得到的。利用光谱仪测量黑体多个温度点的辐射,再利用最小二乘法拟合,便可以得到拟合后的 $R(\lambda)$ 和 $L_0(\lambda)$ 。多点校准法提高了校准曲线的质量,减小了由于红外光谱仪的非线性和随机噪声引起的误差,提高了测量的准确度,下文都是基于此方法进行数据分析和处理的。

1.2.2 光谱线性度

传感器的静态特性是在静态标准条件下,利用一定等级的校准设备,对传感器进行往复循环的测试,得出输入-输出特性(列表或画曲线)。通常希望这个特性(曲线)为线性,这对标定和数据处理带来方便。但实际的输出与输入特性只能接近线性,对比理论直线有偏差。线性度是指在规定条件下,传感器校准曲线与拟合直线的最大偏差 $\Delta Y_{\max}$ 与满量程输出(Y_m)的百分比^[6]。线性度又称为“非线性误差”,该值越小,表明线性特性越好。在测量仪器的光谱响应时,由于探测器种类及性能、环境变化、仪器设备的影响,仪器的光谱响应的线性度随着波长的变化而改变,因此有必要引入“光谱线性度”的概念,用来描述仪器响应在某一波长下的线性度,表述公式为

$$\frac{\Delta Y_{\max}(\lambda)}{Y_m(\lambda)} \times 100\% \quad (5)$$

2 测量结果处理与分析

2.1 光谱仪安装 DTGS 探测器

探测器选择 DTGS, 利用光谱仪测量低温黑体, 测量温度范围为50~450℃, 温度间隔为50℃, 为了观察仪器输入输出之间的关系, 需要在某一波数下进行最小二乘拟合^[7], 如图1所示, 图中横坐标代表黑体的光谱辐射亮度, 即输入能量值, 纵坐标代表光谱仪的输出。散点为测量结果, 直线为最小二乘拟合后的结果。在10 μm, 50~450℃时, 光谱仪光谱响应的线性度非常好, 其非线性误差小于0.2%, 如图2所示。

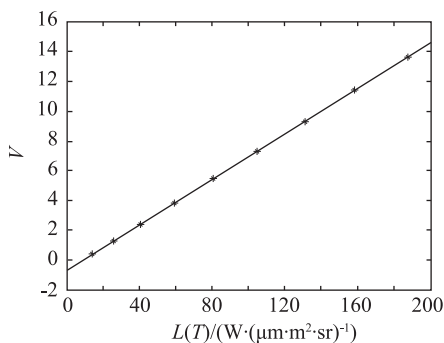


图1 10 μm处最小二乘拟合结果

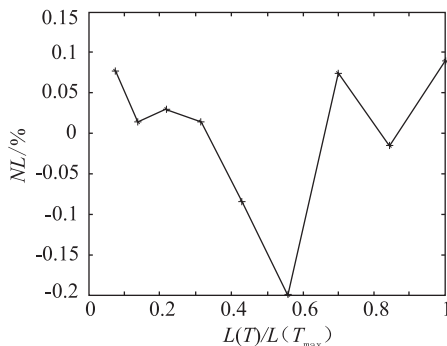


图2 10 μm线性度的求解结果

通过求解每个波数下仪器的最大非线性误差,即线性度,得到在仪器测量的光谱范围的光谱线性度,如图3所示。光谱仪响应的光谱线性度会随波数的变化而变化,引起这种变化的因素有很多,主要有两个,首先是探测器或仪器本身的响应特性、性能的影响,其次是测量过程中大气环境的变化影响。在应用过程中,可以根据线性度的要求确定合理的光谱测量范围。当然,即使在线性度较好的光谱范围内,如1000~2000 cm⁻¹,其光谱线性度也会出现随机的波

动, 这与系统的随机噪声有关系。

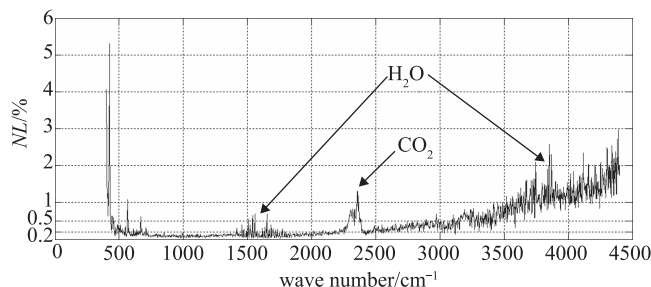


图3 仪器光谱线性度曲线(DTGS 探测器)

2.2 光谱仪安装 MCT 探测器

探测器选择 MCT, 利用光谱仪测量了高温黑体, 测量温度范围为 350 ~ 850℃, 测量的温度点为 350, 450, 550, 570, 580, 600, 620, 670, 700, 725, 780, 800, 825, 850℃, 测量的温度点间隔较近主要是为了更好地获得其响应曲线。光谱仪在 9 μm 时, 不同温度下测量结果如图 4 所示, 散点为测量结果, 曲线为二次拟合后的曲线。由图 4 可知, 安装了 MCT 探测器后, 光谱仪在 350 ~ 850℃ 范围内的响应呈现曲线的变化趋势, 光谱线性度明显高于 DTGS 线性度, 此时二次拟合的结果与实际情况更为相符。

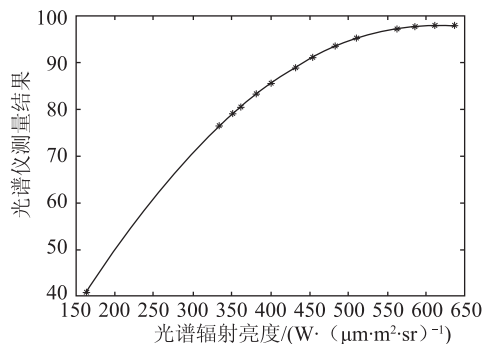


图4 光谱仪测量及二次多项式拟合结果(9 μm)

比较图 3 及图 5 可知, 光谱仪在测量过程中, 由于空气中的 CO₂ 及 H₂O 含量的变化, 导致光谱线性度计算结果发生了变化。若不考虑二氧化碳及水蒸汽的影响, 在利用 DTGS 探测器测量 50 ~ 450℃ 的黑体时, 在 700 ~ 2000 cm⁻¹, 系统的光谱线性度可达 0.2%, 在 500 ~ 3000 cm⁻¹ 光谱线性度可达 0.5%; 而在利用 MCT 探测器测量 350 ~ 850℃ 黑体时, 光谱线性度大部分在 5% ~ 10% 之间。若此温度范围选用 MCT 探测器, 若依然做线性假设, 会使得测量结果出现较大的偏差。在精度要求不高的情况下, 若仪器超出理想的线性度范围, 可以采用二次拟合确定能量和测量结果的关系

曲线, 进而实现对目标辐射特性的测量。

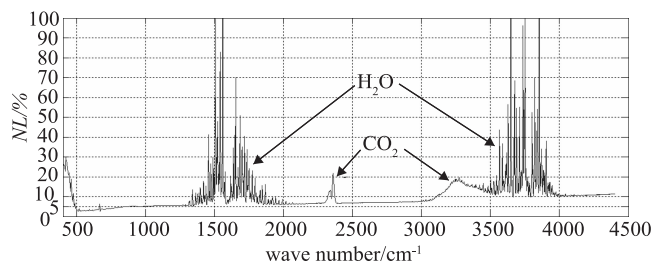


图5 仪器光谱线性度曲线(MCT 探测器)

造成光谱仪响应非线性原因可以分为内在和外存在的原因。内在的原因主要为光谱仪所选用探测器的种类、放大器的增益、仪器的视场及光路、仪器稳定性等因素。这需要通过仪器的线性光谱响应范围进行研究, 根据测量对象能量大小的不同, 选择不同种类的探测器。外在的原因主要有黑体辐射源的性能, 测量过程中环境温度、湿度等因素的变化。改进的方法有很多^[8-9], 如采用双辐射源法, 光学路径中气体吹扫或抽真空, 采用高质量的黑体, 如热管黑体或固定点黑体。

3 结论

试验用光谱仪利用 DTGS 探测器测量 50 ~ 450℃ 的黑体时, 在 700 ~ 2000 cm⁻¹ 之间, 系统的光谱线性度可达 0.2%, 在 500 ~ 3000 cm⁻¹ 之间, 光谱线性度可达 0.5%; 而在利用 MCT 探测器测量 350 ~ 850℃ 黑体时, 光谱线性度大部分在 5% ~ 10% 之间。若此温度范围选用 MCT 探测器, 若依然做线性假设, 会使得测量结果出现较大的偏差。在精度要求不高情况下, 若探测器超出其线性度较理想的范围, 可以采用二次拟合确定能量和测量结果的关系曲线, 最终实现对目标辐射特性的测量。

光谱仪光谱响应的线性度与波长有关, 在测量目标的光谱辐射时, 首先要给出测量仪器响应的光谱线性度, 从而确定满足使用要求的光谱范围, 其次要根据测量的不同温度范围选择合适的探测器, 使得其线性度误差在允许的范围内。

外界环境、探测器、目标辐射能量的大小等因素, 也会对外界光谱响应的线性度的测量结果有影响, 不利于仪器光谱响应的准确标定, 需要在测量或标定时减小或避免外界环境的影响, 并通过测量确定仪器使用不同探测器时满足线性度要求的能量接受范围。

(下转第 18 页)

当 $\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln L = 0$ 时, 即可得式(6)为

$$\lambda = \frac{X}{\tau - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (X_i \cdot \tau_i)} \quad (6)$$

式中: $X = \sum_{i=1}^n X_i$, 为统计期间所观察到的计量检测指标

超差的总设备台数; $\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i$, 为统计期间所观察到的检测总时间, 其中 τ_i 为第 i 台设备的计量检测周期。

将表1的数据代入式(6)中, 即可计算出指标超差率 $\lambda = 0.009096077$ 。

2.3 计量检测周期 τ 的计算

参照计量器具可靠性值不小于 $0.9^{[5]}$ 的要求, 试验电源设备的测量可靠性 $R(\tau) \geq 0.9$, 则试验电源设备的计量检测周期 τ 应满足

$$R(\tau) = e^{-\lambda \tau} \geq 0.9 \quad (7)$$

将 $\lambda = 0.009096077$ 代入式(7), 即可计算出计量检测周期 $\tau \leq 11.58307169$ 。

2.4 用区间估计验算

从样本 X 集合中(表1)选出所有指标超差样本, 以其“观察时长”构造新的样本集合 C , $C = \{11, 12, 13, 24, 21, 24, 12, 27, 25, 12, 24, 24, 24, 11, 11, 11\}$, 其平均值 $\bar{C} = 17.875$, $n = 16$ 。

由于靶场试验电源设备的计量检测周期问题属于单侧问题, 按置信度 96% 计算, 单侧置信区间的上、下限分别取值为 0.98, 0.02, 其分位数 $\alpha = 0.04$ 。

令统计量 $\tau_n = 2n\lambda\bar{C}$, 该统计量 τ_n 服从自由度为 $2n = 32$ 的 χ^2 分布, 查 χ^2 分布表可得

$$\chi^2(\alpha/2, 2n) = \chi^2(0.02, 32) = 17.78271$$

$$\chi^2(1 - \alpha/2, 2n) = \chi^2(0.98, 32) = 50.48670$$

因此, 靶场试验电源设备计量检测周期的区间估计应为

$$\left(\frac{2n\bar{C}}{\chi^2(1 - \alpha/2, 2n)}, \frac{2n\bar{C}}{\chi^2(\alpha/2, 2n)} \right) \approx (11.33, 32.17)$$

2.5 作出判定

上述计算结果表明: 若要试验电源设备的测量可靠性目标值不小于 0.9, 则其计量检测周期应当不大于 11.54026898 个月, 验算该周期的置信概率可达 96%。

为便于靶场实际的计量监督管理, 计量检测周期一般取年的整数倍; 故试验电源设备的计量检测周期可以定为 1 年, 靶场试验电源设备现行的计量检测周期确定基本准确。

3 结束语

科学合理地确定设备的计量检测周期在靶场设备管理中具有十分重要的地位, 既有利于测试设备的科学管理, 又利于提高装备计量保障的效益。本文所介绍的方法可供其他专用测试设备确定计量检测周期借鉴和参考。

参 考 文 献

- [1] 李继东, 刘利华, 孙全文. JJG(航天) 6-1999 直流稳定电源检定规程[S]. 北京: 中国航天工业总公司, 1999.
- [2] 岳伟. QJ 3233-2005 交流稳压电源稳态特性校准规范[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2006.
- [3] 徐国良, 张建彬, 张国华, 等. GJB 5785-2006 军用内燃发电机组通用规范[S]. 北京: 中国人民解放军总装备部发行部, 2007.
- [4] 施国洪, 杨丽春, 贡文伟. 质量控制与可靠性工程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1139-2005 计量器具检定周期确定原则和方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- (上接第 15 页)
- [1] 张黎明, 张琳, 李燕, 等. 被动式遥感 FTIR 测量时的仪器响应函数校正[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(1): 45-46.
- [2] 张天舒, 刘文清, 高闽光, 等. 地表发射率的机载傅里叶变换红外光谱反演方法研究[J]. 光学技术, 2006, 32(2): 219-221.
- [3] 朱军, 刘文清, 刘建国, 等. FTIR 光谱拟合方法在反演气体浓度中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1573-1576.
- [4] 刘志明, 高闽光, 刘文清, 等. 傅里叶变换红外光谱仪探测器仪器响应函数研究[J]. 光谱学及光谱分析, 2008, 28(8): 1786-1789.
- [5] 杨照金, 范纪红, 王雷. 现代光学计量与测试[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2010.
- [6] 吴建平, 传感器原理与应用[M], 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [7] Kroutil RT, Combs RJ, Knapp RB. Radiometric Linearity in Passive FTIR Spectrometry[J]. SPIE, 1999, 3856: 34-43.
- [8] Ishii J, Ono A. Fourier transform spectrometer for thermal - infrared emissivity measurements near room temperatures [J]. Proc. of SPIE, 2000, 4103: 126-132.
- [9] Hanssen L, Mekhontsev S, Khromchenko V. Infrared spectral emissivity characterization Facility at NIST [J]. Proc. SPIE, 2004, 5405: 285-293.