

基于红外掩日通量法的离轴仿真及波数校正

成潇潇^{1,2}, 刘建国¹, 徐亮^{1*}, 徐寒杨¹, 金岭¹, 沈先春¹¹中国科学院合肥物质科学研究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;²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘要 针对红外掩日通量法准直系统中光路聚焦点位置对光谱质量及气体质量浓度反演精度的影响,建立了参考坐标,推导了干涉腔内的光路,并提出了一种红外光谱修正算法。利用 ZEMAX 软件仿真分析了干涉腔内光路的离轴情况,结果表明,聚焦点位置的变化会导致碲镉汞探测器上光斑的大小、位置及强度发生变化。外场实验结果表明,光束离轴角的变化会引起光束干涉强度及信噪比的变化。静态测量情况下,传统算法和本算法的 SF₆ 波数平均漂移量分别为 0.2602 cm⁻¹ 和 0.1146 cm⁻¹;动态测量情况下,传统算法和本算法的 SF₆ 波数平均漂移量分别为 0.2355 cm⁻¹ 和 0.0860 cm⁻¹,且本算法反演的待测气体质量浓度精度更高。

关键词 几何光学; 掩日通量法; 波数漂移; 波数校正; 红外光谱反演

中图分类号 O434

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1008001

Off-Axis Simulation and Wavenumber Correction Based on Infrared Solar Occultation Flux Method

Cheng Xiaoxiao^{1,2}, Liu Jianguo¹, Xu Liang^{1*}, Xu Hanyang¹, Jin Ling¹, Shen Xianchun¹

¹Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Science, Hefei, Anhui 230031, China;

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract Aiming at the influence of the focus point position of optical path in the infrared solar occultation flux method alignment system on the spectral quality and inversion accuracy of the gas mass concentration, the reference coordinates are established, the geometric optical path in the interference cavity is derived, and a new infrared spectral correction algorithm is proposed in this paper. Using ZEMAX software to simulate and analyze the off-axis condition of the optical path in the interference cavity, and the results show that the change of focus point position will cause the size, position and intensity of the light spot on the mercury cadmium telluride detector. The results of field experiments show that the change of off-axis angle of the beam will cause the change of interference intensity and signal-to-noise ratio of the beam. In the case of static measurement, the average drift of SF₆ wavenumber of the traditional algorithm and the algorithm are 0.2602 cm⁻¹ and 0.1146 cm⁻¹, respectively. In the case of dynamic measurement, the average drift of SF₆ wavenumber of the traditional algorithm and the algorithm are 0.2355 cm⁻¹ and 0.0860 cm⁻¹, respectively, and the accuracy of inversion of gas mass concentration is higher by using the algorithm.

Key words geometric optics; solar occultation flux method; wavenumber drift; wavenumber correction; infrared spectral inversion

OCIS codes 070.4790; 080.2575; 300.6340

收稿日期: 2020-11-16; 修回日期: 2020-12-17; 录用日期: 2020-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(41941011)、国家重点研发计划(2016YFC0201002, 2016YFC0803001-08)、中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSW-DQC016)、安徽省重点研究和开发计划(1804d08020300)

* E-mail: xuliang@aiofm, ac, cn

1 引言

工业化进程的加速以及大量工业园区的建立,大大增加了挥发性有机物(VOCs)气体的排放,严重污染了大气环境。研究表明,大多数 VOCs 会在光照条件下发生光化学反应,导致二次气溶胶、酸雨、光化学烟雾等环境污染问题^[1]。部分 VOCs 气体异味较大且具有毒性,会影响人类的造血器官以及中枢神经,危害人们的身体健康^[2]。目前,我国主要通过苏玛罐、固体吸附等传统手段在现场采集 VOCs 样品,然后在实验室采用气相色谱(GC)^[3]、GC-质谱(GC-MS)联用^[4]、火焰离子化检测器(FID)^[5]、光离子化检测器(PID)^[6]等技术进行测定,整个过程耗时长且存在采样损失。

随着光学、电子学以及计算机技术的发展,对工业园区的污染检测逐步由传统的采样测量变为傅里叶变换红外光谱(FTIR)等光学遥感技术的实时在线检测^[7]。FTIR 是美国环保署(EPA)推荐的大气污染监测标准方法(TO-16),具有速度快、精度高、无需采样及预处理等优点,且能同时对多种气体污染物进行在线自动测量^[8-9]。红外掩日通量(SOF)法是由 FTIR 技术发展的一种新型污染气体监测方法,该方法以太阳为光源,通过光路追踪系统与 FTIR 准直系统的耦合,使光谱仪在运动过程中能不间断地记录太阳光谱。同时,对测量的红外光谱进行反演,并结合太阳高度角和风速风向,得到待测工业园区的 VOCs 排放通量^[10]。但准直系统中聚焦点的位置随光谱仪及太阳位置的变化而改变,在干涉腔中产生离轴现象,导致光谱波数发生漂移,待测气体质量浓度的反演精度下降。因此,本文基于光路追踪系统与 FTIR 准直系统的有效耦合,研究了光路追踪系统中聚焦点位置的改变对波数漂移的影响,并提出了一种波数修正算法,提升了 SOF 的光谱质量与反演精度。

2 光路设计及基本原理

2.1 光路追踪系统

实验测量装置主要包括 FTIR、光路追踪系统、水平转台、减振平台以及 GPS 设备。光位置探测器在水平转台以及俯仰旋转轴的配合下,不断寻找太阳位置,从而将太阳光导入 FTIR 中,得到光谱数据并通过 GPS 记录光谱仪的经纬度位置。光路追踪系统如图 1 所示,其中,高度角和方位角扫描镜的位

置与水平方向的夹角为 45° 。整个光路追踪系统绕竖直轴旋转,在高度角和方位角扫描镜的辅助下,根据光电探测器上的光斑位置进行反馈调节,从而实现太阳全方位的跟踪。

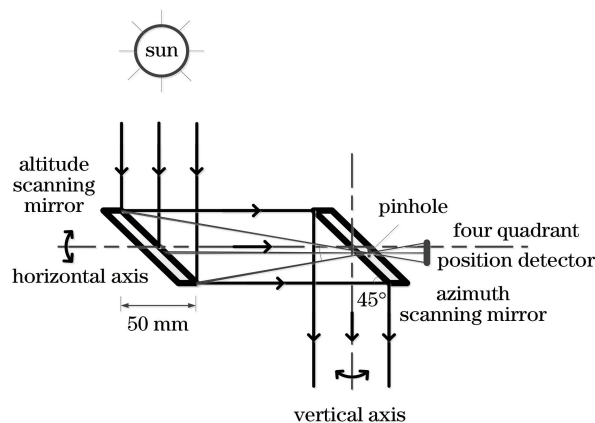


图 1 光路追踪系统的结构

Fig. 1 Structure of the optical path tracking system

2.2 实验原理

由 Beer-Lambert 定律可知,红外光对待测气体的吸收遵循^[11]

$$I(\nu) = I_0(\nu) \times \exp(-\sigma \times C \times L), \quad (1)$$

式中, $I_0(\nu)$ 为红外光穿过气体前的光强, $I(\nu)$ 为红外光穿过气体后的光强, L 为光程, σ 为分子的吸收截面, C 为气体质量浓度。令红外光通过空气层的总透过率为

$$\tau = \exp(-\sigma \times C \times L), \quad (2)$$

则(1)式可简化为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \times \tau. \quad (3)$$

红外光谱的信噪比(SNR)指实测红外光谱吸收峰强度 A 与基线噪声 N 的比值,吸光度光谱的信噪比可表示为^[11]

$$R_{SN} = A/N. \quad (4)$$

信噪比受测量时间 t 、分辨率 $\Delta\nu$ 、光通量 E 等因素的影响,可表示为

$$R_{SN} \propto t^{1/2} \Delta\nu E, \quad (5)$$

式中, \propto 为正比例符号。

2.3 离轴现象与分析

FTIR 中两束光的光程差(OPD)主要由动镜的位置决定^[12],对于平行于光轴的两束平行光,其 OPD 是固定的。由于 SOF 使用的是太阳光源,在光路追踪系统工作时,聚焦点在有限大小的面上移动,光束不再准直^[13],如图 2 所示。

动镜移动过程中离轴光线的 OPD 可表示为

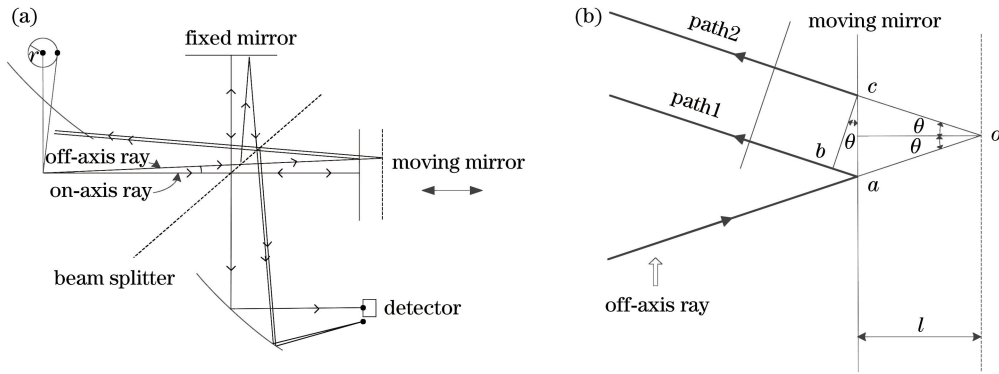


图 2 离轴平面的光路图。(a)离轴光束示意图;(b)离轴光束的放大示意图

Fig. 2 Optical path diagram of the off-axis plane. (a) Schematic diagram of the off-axis beam; (b) magnified schematic diagram of off-axis beam

$$\Delta = l_{ao} + l_{oc} - l_{ab} = \frac{2l}{\cos \theta} - \frac{2l \sin^2 \theta}{\cos \theta} = 2l \cos \theta, \quad (6)$$

式中, l_{ao} 、 l_{oc} 和 l_{ab} 为对应线段的长, l 为动镜的移动距离, θ 为离轴角。离轴光线对应的干涉图可表示为

$$I(\theta, 2l) = \Phi [1 + \cos(2\pi v_0 2l \cos \theta)], \quad (7)$$

式中, v_0 为入射光线的原始波数, Φ 为给定角度的亮度。视场角(FOV)为 Ω 的干涉图可表示为

$$I(2l) = \int_{\Omega} \Phi [1 + \cos(2\pi v_0 2l \cos \theta)] d\Omega. \quad (8)$$

可以发现,干涉图中一部分是常数项,另一部分是余弦调制项。忽略常数项,对(8)式进行积分,得到

$$I(2l) = -2\pi L \frac{\sin(2\pi v_0 2l \cos \theta)}{2\pi v_0 2l} \Big|_0^{\theta_m} = 2\pi L \left[-\frac{\sin(2\pi v_0 2l \cos \theta_m)}{2\pi v_0 2l} + \frac{\sin(2\pi v_0 2l)}{2\pi v_0 2l} \right], \quad (9)$$

式中, θ_m 为最大离轴角。(9)式可转化为

$$I(2l) = \frac{2\pi L}{2\pi v_0 2l} 2\cos\left(2\pi v_0 2l \frac{1 + \cos \theta_m}{2}\right) \times \sin\left(2\pi v_0 2l \frac{1 - \cos \theta_m}{2}\right). \quad (10)$$

将(10)式中的因子项化为 sinc 函数形式,可表示为

$$I(2l) = 2\pi L (1 - \cos \theta_m) \text{sinc}\left(2\pi v_0 2l \frac{1 - \cos \theta_m}{2}\right) \times \cos\left(2\pi v_0 2l \frac{1 + \cos \theta_m}{2}\right). \quad (11)$$

由(6)式、(7)式、(11)式可知,离轴光束使光谱波数向小波数漂移,且宽度为 $v_0 (1 - \cos \theta_m)$,如图 3 所示。

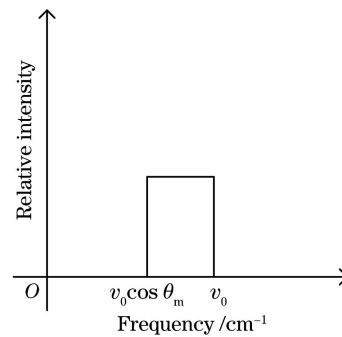


图 3 离轴光线光谱的波数漂移

Fig. 3 Wavenumber shift of the off-axis light spectrum

2.4 波数漂移修正算法

从 HITRAN 数据库中提取待测气体的吸收截面,考虑环境(压力、温度、路径长度)和仪器(分辨率、线形、波数漂移)的影响^[14],合成标准光谱。用最小二乘法对实测光谱与理论计算的标准光谱进行拟合,得到的最优解即为待测气体的质量浓度。传统的波数修正算法是在计算过程中对光谱漂移量进行初步估计,使拟合光谱与实测光谱的拟合效果更好,从而达到波数修正的效果。但该算法容易受相邻波段吸收峰及初始偏移量的影响,进而影响气体质量浓度的反演精度。因此,提出了一种通过修正光谱波数提高气体质量浓度反演精度的算法。离轴角 θ 与波数差 $\Delta v'$ 的关系可表示为

$$\Delta v' = v - v_0 = -v_0 (1 - \cos \theta), \quad (12)$$

式中, v 为实测的波数。可以看出,离轴情况下高波数的漂移量大于低波数的漂移量,取稳定且未过饱和的高波数水汽吸收峰 v_1 作为修正基准,其波数差可表示为

$$\Delta v'_1 = v_1 (1 - \cos \theta). \quad (13)$$

取待测气体吸收峰 v_2 ,其波数差可表示为

$$\Delta v'_2 = v_2 (1 - \cos \theta). \quad (14)$$

联立(13)式、(14)式,得到

$$\Delta v'_2 = v_2 \cdot \Delta v'_1 / v_1, \quad (15)$$

修正后的实测波数可表示为

$$v' = v_0 + \Delta v'_2 = v_0 + v_2 \cdot \Delta v'_1 / v_1. \quad (16)$$

综上所述,截取高波数水汽吸收峰 v_1 的标准吸收截面并与同波段的测量光谱进行对比,求出高波段波数的漂移量并代入(16)式,就能得到修正后的光谱。

3 系统及实验

3.1 光路系统分析

为了提高光通量,搭建 SOF 系统时,需用一个大口径准直抛物镜将太阳光会聚到一点,然后通过准直系统进入干涉仪,由抛物镜将光会聚到碲镉汞(MCT)探测器上,如图 4 所示。

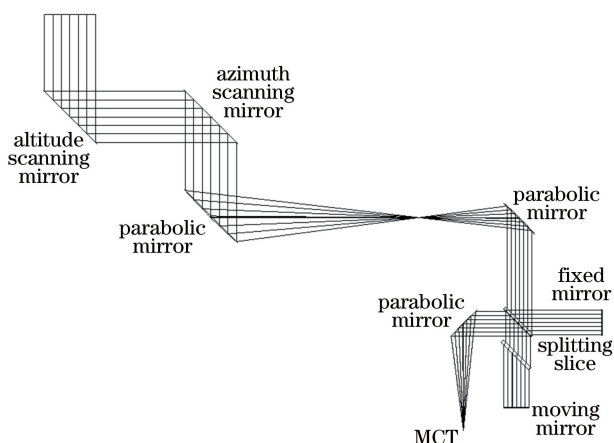


图 4 SOF 系统的光路图

Fig. 4 Optical path diagram of the SOF system

3.2 外场实验

在外场搭建的实验装置如图 5 所示,包括 FTIR 光谱仪、电路控制箱、光路追踪系统等。实验地点为合肥科学岛,在晴朗无云条件下进行外场实

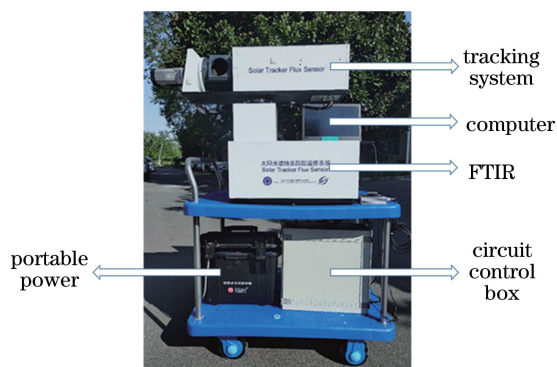


图 5 系统的实物图

Fig. 5 Physical diagram of the system

验。实验采用的测量方式:1)静态测量,太阳高度角随时间变化而变化;2)动态测量,改变光谱仪对太阳的方向角。光谱测量方式采用单次测量,分辨率为 0.5 cm^{-1} ,气体池的长为 15 mm ,待测标准气体为 SF_6 。

4 结果及讨论

4.1 仿真分析

实际测量过程中,太阳及 SOF 系统不断移动,导致太阳高度角和方位角不断变化,经抛物镜会聚到 MCT 探测器上的光斑强度与位置也会发生变化。用 ZEMAX 软件仿真改变光路追踪系统聚焦点位置时的光斑形状、位置及强度如图 6~图 8 所示。可以看出,当聚焦点位置不变时,MCT 探测器上的光斑会聚至一点;当聚焦点位置发生变化时,MCT 探测器上的光斑形状、位置、强度都会发生变化。由于 MCT 探测器的探测面积只有 1 mm^2 ,受聚焦点位置的影响,光斑会偏离到探测器外,进而影响干涉图以及光谱图的质量。

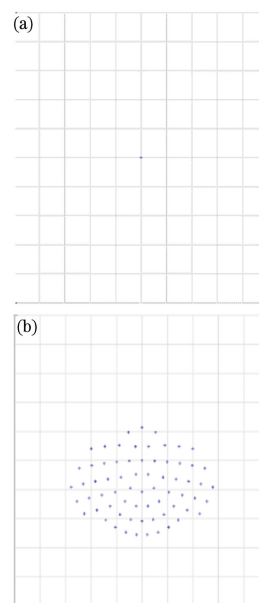


图 6 干涉光斑的位置。(a)正常情况;(b)离轴情况
Fig. 6 Position of the interference spot. (a) Normal condition; (b) off-axis condition

4.2 光强变化情况

对太阳进行连续跟踪测量,从 2020 年 7 月 25 日 13 时至 16 时采集 113 条干涉图,并在 13:30、14:30、15:30 进行动态测量,分别采集 45、41、30 条干涉图,然后对干涉图的强度进行分析,结果如图 9 所示。可以发现,光路追踪系统在静态或动态测量情况下,都能很好地跟踪太阳。静态测量时,干涉强

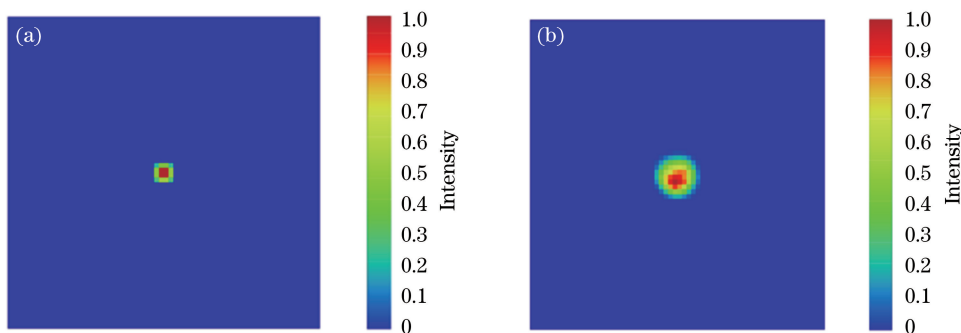


图 7 干涉光斑的相对光强。(a)正常情况;(b)离轴情况

Fig. 7 Relative intensity of the interference spot. (a) Normal condition; (b) off-axis condition

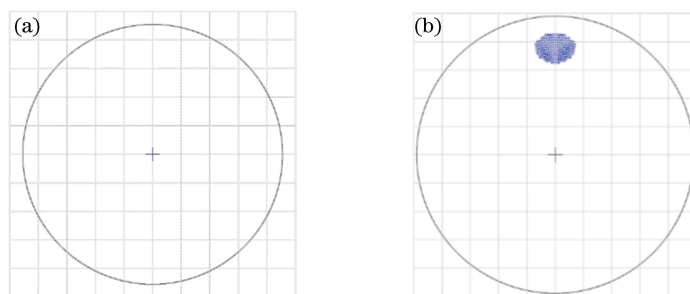


图 8 干涉光斑的足迹。(a)正常情况;(b)离轴情况

Fig. 8 Footprint of the interference spot. (a) Normal condition; (b) off-axis condition

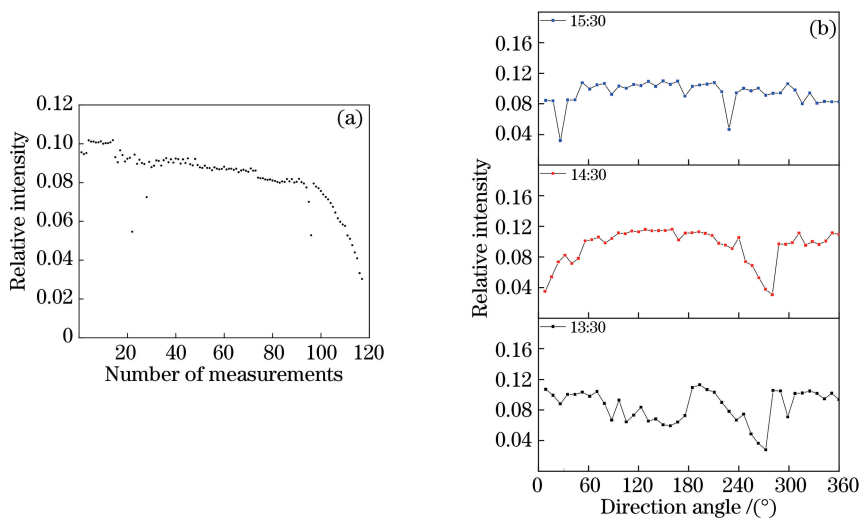


图 9 干涉强度的变化曲线。(a)静态测量;(b)动态测量

Fig. 9 Change curve of the interference intensity. (a) Static measurement; (b) dynamic measurement

度相对集中,但部分云层遮挡会导致光强降低;且随着时间推移,干涉图的强度逐渐降低,原因是地球自转导致接收端太阳光的强度发生变化,如图 9(a)所示。动态测量过程中,干涉强度出现了明显波动,且在不同时段下,干涉强度的变化也不同,如图 9(b)所示。原因是随着 SOF 方位角和太阳高度角的变化,光斑位置和探测器接收的光强也发生了变化。此外,在仪器转动过程中,无法精确控制采样点及转

动速度,导致多次测量中光强变化的位置不同。

4.3 光谱信噪比的变化情况

静态和动态情况下测量的光谱 SNR 如图 10 所示,可以发现,静态测量时,仪器处于静止状态、光路稳定,SNR 波动较小;对光强与 SNR 进行相关性分析后,得到的相关系数为 0.8034。动态测量时,聚焦点位置的变化导致 SNR 的波动比较剧烈。对三次动态测量下的光强与 SNR 进行相关性分析,得到

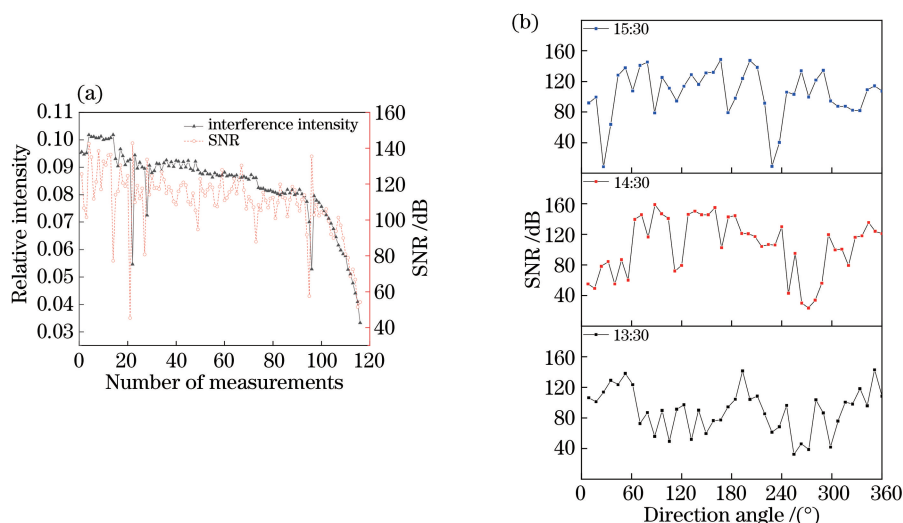


图 10 光谱的 SNR。(a)静态测量;(b)动态测量

Fig. 10 SNR of the spectrum. (a) Static measurement; (b) dynamic measurement

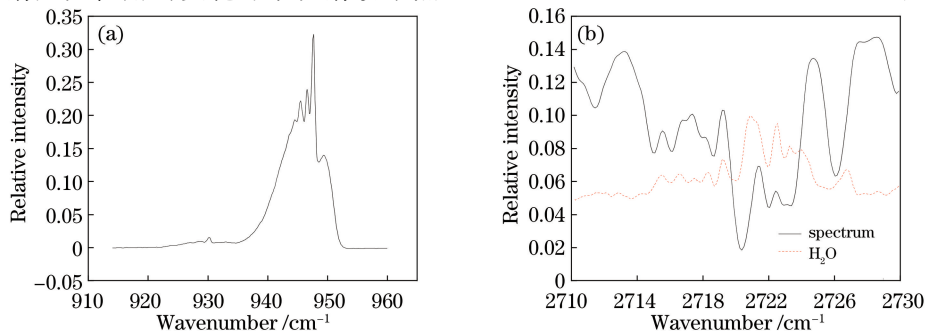
13:30、14:30、15:30 时的相关系数分别为 0.7822、0.8220、0.7792。这表明静态与动态测量情况下的光强与 SNR 相关系数接近,原因是仪器信噪比主要由探测器上的光斑决定,受光线离轴的影响较大。

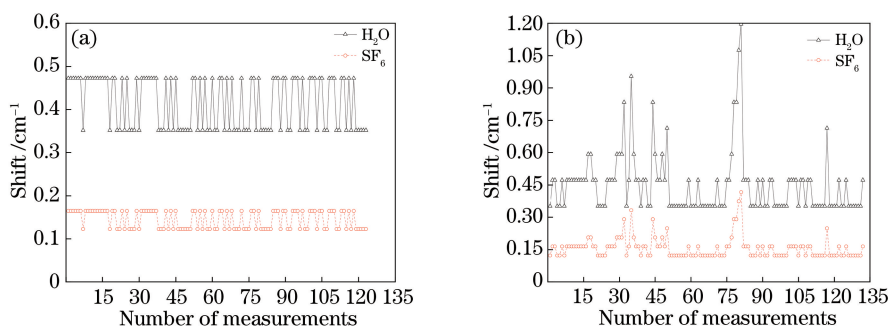
4.4 光谱离轴及结果分析

在 HIRTAN 数据库中,提取 SF_6 吸收截面,选择主要吸收峰 $912 \sim 960 \text{ cm}^{-1}$ 作为拟合峰,并进行分析,结果如图 11(a)所示。由于测量光谱中水汽吸收比较严重,选择波数较大且未发生饱和吸收的水汽吸收峰 2720.848 cm^{-1} ,同时截取 $2710 \sim 2730 \text{ cm}^{-1}$ 波段的测量光谱进行分析,结果如图 11(b)所示。可以发现,测量光谱中的波数明显发生了漂移。通过(13)式、(14)式计算水汽吸收峰 2720.848 cm^{-1} 与 SF_6 吸收峰的波数差,结果如图 12 所示。可以发现,静态测量时,测量光谱相对稳定, H_2O 的波数差在 $0.35 \sim 0.50 \text{ cm}^{-1}$ 范围内波动, SF_6 的波数差在 $0.10 \sim 0.20 \text{ cm}^{-1}$ 范围内波动。动态测量时,入射光方位角的变化导致反射镜聚焦

点的位置不断发生变化,光谱波动较大, H_2O 的波数差在 $0.35 \sim 1.20 \text{ cm}^{-1}$ 范围内波动, SF_6 的波数差在 $0.15 \sim 0.45 \text{ cm}^{-1}$ 范围内波动,离轴现象明显。

对动态和静态情况下测得的光谱进行修正及反演,并用传统设置偏移量算法及(16)式对光谱进行修正。静态测量情况下,传统设置偏移量算法和本算法的 SF_6 平均波数漂移量分别为 0.2602 cm^{-1} 和 0.1146 cm^{-1} ;动态测量情况下,传统设置偏移量算法和本算法的 SF_6 平均波数漂移量分别为 0.2355 cm^{-1} 和 0.0860 cm^{-1} 。用两种算法修正后的光谱反演的气体质量浓度如图 13 所示,可以看出,静态测量情况下,传统算法和本算法反演的气体质量浓度平均值分别为 114.44 mg/m^3 、 115.31 mg/m^3 ,相对误差分别为 6.10% 、 5.39% ,标准偏差分别为 0.7484 、 0.7435 ;在动态测量情况下,传统算法和本算法反演的气体质量浓度平均值分别为 119.56 mg/m^3 、 120.56 mg/m^3 ,相对误差分别为 1.90% 、 1.08% ,标准偏差分别为 1.3046 、

图 11 红外光谱的部分图像。(a) SF_6 ; (b) 实测谱和 H_2O Fig. 11 Partial image of infrared spectrum. (a) SF_6 ; (b) measured spectrum and H_2O

图 12 实测光谱 SF₆ 和 H₂O 的波数漂移。(a)静态测量;(b)动态测量Fig. 12 Wavenumber drifts of the measured spectra of SF₆ and H₂O.

(a) Static measurement; (b) dynamic measurement

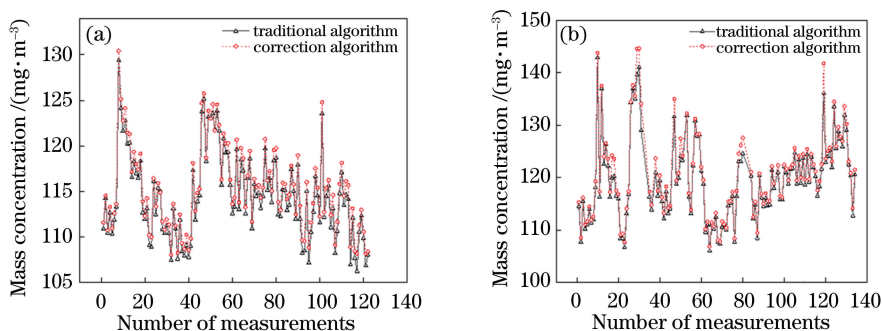


图 13 修正前后红外光谱反演的气体质量浓度。(a)静态测量;(b)动态测量

Fig. 13 Gas mass concentrations inversion by infrared spectra before and after correction. (a) Static measurement;

(b) dynamic measurement

1.2413(相对误差和标准偏差均是根据待测标准气体的实际浓度 121.88 mg/m³ 计算)。这表明相比传统设置偏移量算法,本算法在静态测量及动态测量情况的反演精度均更高。

5 结 论

从 SOF 法实际测量的角度出发,针对 SOF 准直系统中光路聚焦点位置对光谱质量及气体质量浓度反演精度的影响,提出了一种红外光谱修正算法,同时,结合仿真分析与外场实验,验证了该修正算法的可行性。仿真结果表明,当聚焦点位置发生变化时,光束会产生离轴效应,MCT 探测器上的光斑大小、位置及光强都会发生变化,导致光谱发生波数漂移。静态和动态测量实验结果表明,相比传统算法,本算法修正后的光谱波数漂移情况有明显改善,且反演的待测气体质量浓度更接近真实值,验证了该光路系统的稳定性和修正算法的有效性,为 SOF 系统在大气污染气体排放检测中的应用提供了有力的支撑。

参 考 文 献

[1] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, et al. Ground-level

ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 512-518.

[2] Lisak D, Cygan A, Bermejo D, et al. Application of the Hartmann-Tran profile to analysis of H₂O spectra [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 164: 221-230.

[3] Zhu X F, Sun J H, Ning Z W, et al. High performance mini-gas chromatography-flame ionization detector system based on micro gas chromatography column [J]. Review of Scientific Instruments, 2016, 87(4): 044102.

[4] Zhang S, Zhao T B, Wang H W, et al. Comparison of SPE-TD-GC-FID with UPLC-PDA and GC-MS methods for analysis of benzene, toluene and xylene isomers in solid-liquid mixing paints [J]. Chromatographia, 2011, 74(1/2): 163-169.

[5] Pang X B, Nan H J, Zhong J P, et al. Low-cost photoionization sensors as detectors in GC × GC systems designed for ambient VOC measurements [J]. Science of the Total Environment, 2019, 664: 771-779.

[6] Sun J H, Xue N, Wang W, et al. Compact prototype GC-PID system integrated with micro PC and micro

- GC column [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2019, 29(3): 035008.
- [7] Ju W, Lu C H, Liu C, et al. Rapid identification of atmospheric gaseous pollutants using Fourier-transform infrared spectroscopy combined with independent component analysis [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2020, 2020: 1-14.
- [8] Anjum H, Johari K, Gnanasundaram N, et al. Impact of surface modification on adsorptive removal of BTX onto activated carbon [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 280: 238-251.
- [9] Hashemi S H, Kaykhaei M, Mirmoghaddam M, et al. Preconcentration and analytical methods for determination of methyl tert-Butyl ether and other fuel oxygenates and their degradation products in environment: a review [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2020: 1-27.
- [10] Liu Z M, Liu W Q, Gao M G, et al. Study of the retrieval algorithm of emission gas spatio-temporal distribution of pollution source using the infrared solar occultation flux (SOF) method [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(8): 5397-5405.
刘志明, 刘文清, 高闽光, 等. 基于红外掩日通量法(SOF)污染源排放气体浓度时空分布反演算法研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(8): 5397-5405.
- [11] Griffiths P R, de Haseth J A. *Fourier transform infrared spectrometry* [M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [12] Zhu Y K, Zhou B, Wang Y H, et al. Research on calibration-free fixed-point wavelength modulation spectroscopy based on wavenumber drift-correction algorithm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(8): 0830001.
祝仰坤, 周宾, 王一红, 等. 基于波数漂移修正算法的免标定固定点波长调制技术[J]. *光学学报*, 2019, 39(8): 0830001.
- [13] Liu J Q, Liu L, Liu L, et al. Wavelength calibration of ultra-high resolution Brillouin spectrometer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(20): 2030001.
刘加庆, 刘磊, 刘雷, 等. 布里渊光谱仪的高精度波长标定方法研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(20): 2030001.
- [14] Xu J J, Bu L B, Liu J Q, et al. Airborne high-spectral-resolution lidar for atmospheric aerosol detection [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(7): 0710003.
徐俊杰, 卜令兵, 刘继桥, 等. 机载高光谱分辨率激光雷达探测大气气溶胶的研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(7): 0710003.