

基于亮温光谱的表面污染物探测方法

刘家祥¹, 方勇华^{1,2}, 崔方晓¹, 吴 军^{1,2}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要: 针对表面污染探测中存在的不足, 提出亮温光谱法。通过高灵敏度红外遥测光谱仪非接触探测获得污染物的辐亮度光谱, 利用光源和污染本底的高发射率特性, 通过普朗克公式转换得到亮温光谱, 直接获得污染物特征信息。无需预测污染本底, 特别适合已“中毒”事故现场。首先讨论该方法的探测原理, 然后分别使用亮温光谱法和背景扣除法对铝板表面的污染物——二甲基硅油(Poly(dimethylsiloxane), PDMS)和磷酸三乙酯(Triethyl phosphate, TEP)进行探测。结果表明, 亮温光谱法提取出的污染物的特征与背景扣除法的相同, 可准确识别污染物类型, 同时避免了背景扣除法对背景光谱的依赖。该方法简单可靠, 测试迅速, 有很大的应用潜力。

关键词: 表面污染探测; 亮温光谱; 遥测; FTIR

中图分类号: TN219 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2015)11-3469-06

Surface contaminants detection method using brightness temperature spectroscopy

Liu Jiexiang¹, Fang Yonghua^{1,2}, Cui Fangxiao¹, Wu Jun^{1,2}

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: To solve the shortcomings of surface contamination detection, a new method based on brightness temperature spectroscopy was presented. Firstly, an infrared remote sensing spectrometer with high sensitivity was employed to acquire contamination's spectrum in non-contact way. Taking advantage of the infrared source and the background having the same highly emission characteristics as blackbody, contaminants spectral features in brightness temperature spectra directly could be extracted by applying Planck's law. As this method does not require a previous measured background spectrum, it is very appropriate to be applied to "poisoned" accident sites. The principles of this method were discussed. Then this method and background subtraction method were employed to detect polydimethylsiloxane (PDMS), triethyl phosphate (TEP) on aluminum plate. The experiment results show that, the spectral features of contaminants extracted by brightness temperature spectroscopy are same as those acquired by background subtraction. It means that brightness temperature spectral features can be used to identify contaminants

收稿日期: 2015-03-17; 修订日期: 2015-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(40971196)

作者简介: 刘家祥(1983-), 男, 博士生, 主要从事表面污染探测、红外遥感等方面的研究。Email: luckuis@163.com

导师简介: 方勇华(1966-), 男, 博士生导师, 主要从事红外高光谱技术、超高分辨率遥感技术、遥感信息表征技术等方面的研究。

Email: yhfang@aiofm.ac.cn

directly. Because there is no need to take background spectra before identification, this method could respond to chemical threats immediately and reliably, which make it a great application potential in surface contamination detection.

Key words: surface contamination detection; brightness temperature spectroscopy; remote sensing; FTIR

0 引言

某些危险化学品具有污染特性,附着在物体表面,对周围环境造成危害,影响人们的身体健康。目前国内外对于表面污染探测采用的方法主要有:色谱-质谱法,背景扣除法等^[1-4]。

色谱-质谱法^[5]需要采集污染样本,送至专业检测实验室进行色谱分析或者质谱分析,检测过程通常持续几天甚至几周,且耗费大量人力、物力资源,很难做到对表面污染物检测的快速响应。而背景扣除法^[6]需要同时获得污染本底与污染物的光谱,通过差谱方法提取污染物光谱特征,而实际应用中,通常为已经发生污染的物体,没有办法对污染本底进行测量,导致方法无法实施,故应用也受到限制。因此,亟需一种经济快速的方法,对物体表面的污染物进行检测。

针对上述问题,文中提出一种新的表面污染探测方法-亮温光谱法^[3-6],该方法通过逆普朗克变换将辐射亮度光谱转换成亮温光谱,在辐射源和污染本底为黑体假定下,可直接得到目标光谱特征。由于该方法不需要预测“纯净”背景光谱,很好解决了红外探测技术所遇到的问题。

1 亮温光谱法探测表面污染原理分析

入射光线入射到污染物后将会发生三种作用:反射、透射、吸收,根据能量守恒原则

$$R+T+A=1 \quad (1)$$

式中: R 为反射率; T 为透过率; A 为吸收率。当污染本底反射率很高时,可以认为污染物透过率近似为零,污染物上只发生了反射和吸收两种作用,即

$$A=1-R \quad (2)$$

从公式(2)可以得出,污染物的反射率与吸收率互补。亮温光谱法正是以这个关系作为基础,通过转换获得污染物的亮温光谱。图1为亮温光谱法的探测示意图,如图1所示,从红外光源(Infrared Source)

发出的光线投射到污染物(Contamination)后,经过反射后进入傅里叶红外光谱仪(FTIR Spectrometer)中,光谱仪接收的辐亮度为:

$$L=(1-R)*P+R*L_{in} \quad (3)$$

式中: L 为光谱仪探测获得的辐亮度; P 为污染本底的等效黑体辐亮度; L_{in} 为光源辐亮度; R 为污染物的反射率,与污染物自身特性有关,包含了污染物的特征光谱信息。将公式(2)代入公式(3),可得

$$L=L_{in}+(P-L_{in})*A \quad (4)$$

经过转换后,可得到污染物的吸收率

$$A=\frac{L-L_{in}}{P-L_{in}} \quad (5)$$

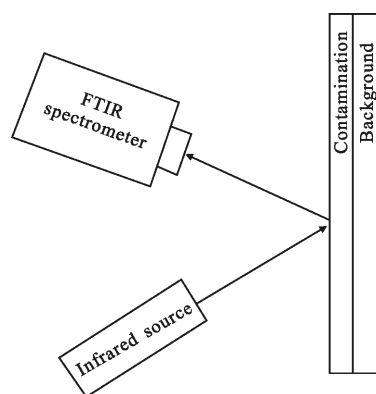


图 1 亮温光谱法探测表面污染示意图

Fig.1 Schematic diagram of detection method of contaminants on surface by brightness temperature spectroscopy

吸收率在光谱上就表现为吸收光谱,不同物质的吸收光谱各有特征,因此,可以通过分析污染物的光谱来判别污染物种类。不过由于直接探测获得的污染物的光谱特征非常弱,几乎不可能直接判别,因此,必须借助其他手段。通常使用的方法为背景扣除法,该方法预先污染本底作为“背景”光谱,然后再将污染物涂覆到本底上,再次探测获得污染本底与污染物相混合的“混合”光谱,将“背景”光谱从混合光谱中扣除获得污染物的吸收光谱。该方法原理简单,且经过背景扣除后,光谱最为纯净,噪声最小,通常将其获得的光

谱称为标准光谱。但是如前文所述,实际探测中,探测对象通常已经发生污染,无法获取纯净“背景”,导致背景扣除法无法应用,必须寻求新的方法。

通常来说,红外遥测光谱仪给出的信号只是数字量化后的 DN 值,需要经过辐射定标转换为辐亮度值,通过逆普朗克转换可以进一步将辐亮度值转换为亮温值 $BT(\nu)$ (ν 为频率,单位为波数):

$$BT(\nu) = \frac{hc\nu}{k \ln \left[\frac{L(\nu) + 2hc^2\nu^3}{L(\nu)} \right]} \quad (6)$$

式中: h 为普朗克常数; c 为光速; k 为玻耳兹曼常数。

因此,公式(5)的各项可以认为各个亮温值对应的等效黑体辐亮度值:

$$L \approx B(BT_2(\nu)) \quad (7)$$

$$L_m \approx B(BT_1(\nu)) \quad (8)$$

$$P \approx B(BT_0(\nu)) \quad (9)$$

将公式(7)~(9)代入公式(5),可得

$$A = \frac{B(BT_2(\nu)) - B(BT_1(\nu))}{B(BT_0(\nu)) - B(BT_1(\nu))} \quad (10)$$

再将公式(7)~(9)关于 BT_1 近似展开,可得

$$B(BT_2(\nu)) \approx B(BT_1(\nu)) + \frac{\partial B}{\partial BT(\nu)} \Big|_{BT_1(\nu)} * (BT_2(\nu) - BT_1(\nu)) \quad (11)$$

$$B(BT_0(\nu)) \approx B(BT_1(\nu)) + \frac{\partial B}{\partial BT(\nu)} \Big|_{BT_1(\nu)} * (BT_0(\nu) - BT_1(\nu)) \quad (12)$$

将公式(11)、(12)代入公式(10),可得

$$BT_2(\nu) = A(\nu)(BT_0(\nu) - BT_1(\nu)) + BT_1(\nu) \quad (13)$$

式中的 $BT_2(\nu)$ 为探测污染物的亮温光谱,通常来说光源和污染本底发射率很高,具有和黑体相似的辐射特性,故其亮温光谱可近似为平直的曲线^[7],认为污染物的吸收光谱 $A(\nu)$ 叠加在平直的曲线上,因此亮温光谱法可以直接提取污染物的光谱特征。另外还可以看出,光源的亮温值 $BT_1(\nu)$ 与污染本底亮温值 $BT_0(\nu)$ 的差别越大,污染物的吸收光谱在亮温光谱中的比重越大,探测灵敏度越高。

2 探测试验

实验中以铝板为污染本底;以红外波段有明显特征两种物质——二甲基硅油 (Poly (dimethylsiloxane), PDMS) 和磷酸三乙酯 (triethyl phosphate, TEP) 为污染物。亮温光谱法采用的定标黑体为福源公司的 HFY-300A 中温黑体,光谱仪为 BRUKER 公司的傅里叶红外遥测光谱仪 OPAG33,该光谱仪的采用的

探测器为高探测效率的确镉汞探测器 (斯特林制冷),灵敏度高;在室内使用亮温光谱法探测污染物时,采取的是主动探测方式,探测中使用红外光源和光谱仪进行探测,通过红外光源照射污染物进行探测,试验中的红外光源为 BRUKER 公司的镍化铬红外光源 OP 8800G 101,该光源性能稳定,辐射效率高;在室外使用亮温光谱法探测时,采取的是被动探测方式,不借助于红外光源,直接使用光谱仪进行探测。背景扣除法采用的光谱仪为 NICOLET 公司的室内分析型光谱仪 NICOLET 8700,其探测器为热释电性探测器,响应速度快,噪声影响小。

2.1 亮温光谱法探测试验

(1) 室内探测试验

亮温光谱法室内探测实验如图 2 所示,将铝板 (Aluminum Plate) 垂直固定金属支架上,以铝板为中心,两旁对称摆放着红外遥测光谱仪 (OPAG 33) 和红外光源 (OP 8800G 101),对准光路后,将铝板表面均匀刷上 PDMS 和 TEP,直接探测污染物获得实测谱如图 3 所示,接着探测获得 30 °C 和 60 °C 黑体的实测谱,如图 4 所示。用黑体的实测谱对污染物的实测谱进行定标,获得污染物的辐亮度谱,最终通过逆普朗克转换获得亮温光谱^[8]如图 5 所示。

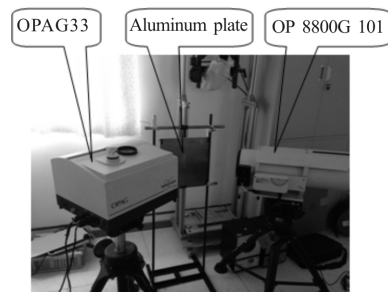


图 2 室内采用亮温光谱法探测表面污染

Fig.2 Measurement setup of surface contamination in indoor

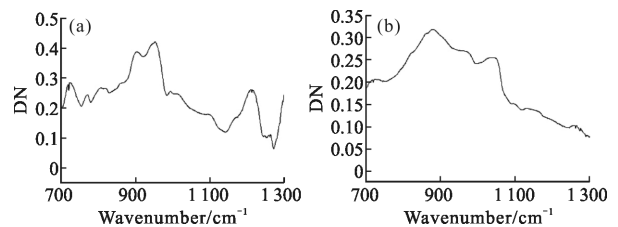


图 3 室内获得的 PDMS(a) 和 TEP(b) 的实测谱

Fig.3 Measured spectrum of PDMS (a) and TEP (b) in indoor

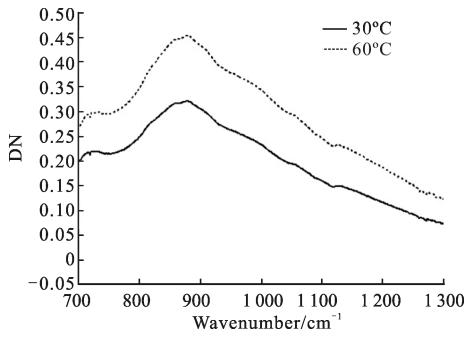


图 4 30 °C 和 60 °C 黑体的实测光谱

Fig.4 Measured spectrum of blackbody at 30 °C and 60 °C

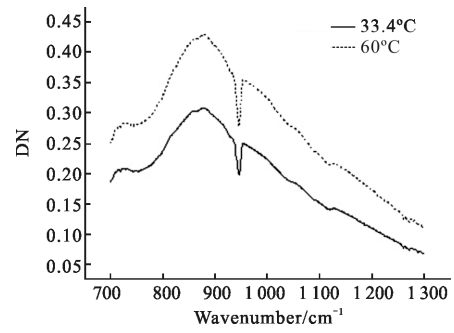


图 8 室外探测获得的 33.4 °C 和 60 °C 黑体的实测光谱

Fig.8 Measured spectrum of blackbody at 33.4 °C and 60 °C

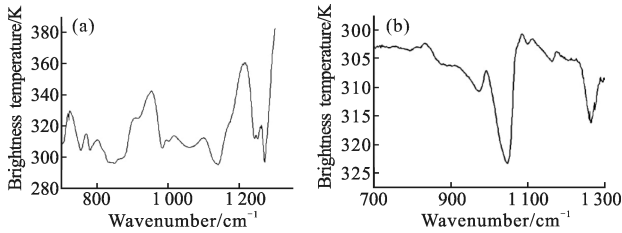


图 5 室内探测获得的 PDMS(a) 和 TEP(b) 的亮温光谱

Fig.5 Brightness temperature spectrum of PDMS (a) and TEP (b) in indoor

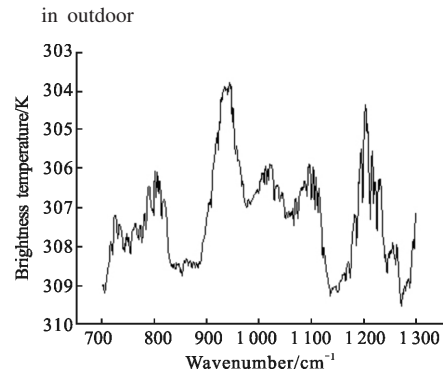


图 9 室外探测获得的 PDMS 亮温光谱

Fig.9 Brightness temperature spectrum of PDMS acquired in outdoor by FTIR

(2) 室外探测试验

亮温光谱法室外探测实验如图 6 所示,在室外,将水平放置的铝板表面涂上 PDMS,探测获得的光谱曲线如图 7~9 所示。

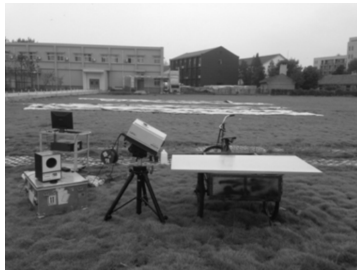


图 6 亮温光谱法室外探测表面沾染

Fig.6 Measurement setup of surface contamination by brightness temperature spectroscopy in outdoor

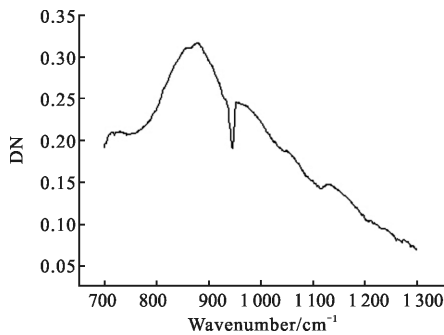
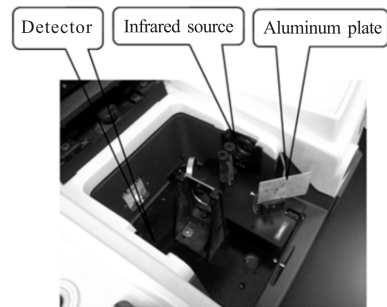


图 7 室外探测获得的 PDMS 实测光谱

Fig.7 Measured spectrum of PDMS in outdoor

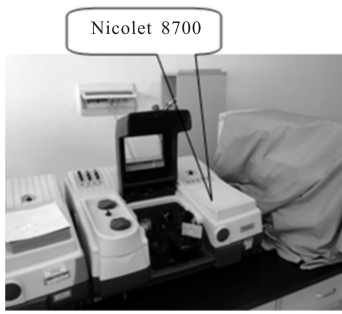
2.2 背景扣除法探测试验

为了检验亮温光谱法提取的污染物的特征光谱的有效性,使用样品分析法常用的室内分析光谱仪对同一污染物探测进行对比。如图 10 所示,在室内分析光谱仪 Nicolet 8700 上装上镜反射附件,将附件中反射基底拆下换成铝板,先探测获得铝板光谱作为“背景”光谱,然后在铝板表面均匀涂上污染物,再次探测,扣除“背景”光谱后,获得污染物的光谱如图 11 所示。



(a) Nicolet 8700 光谱仪的镜反射附件

(a) Detail picture of smart refractor accessory in Nicolet 8700



(b) Nicolet 8700 光谱仪整体图

(b) Whole picture of Nicolet 8700

图 10 背景扣除法探测表面污染

Fig.10 Measurement setup of surface contamination by background subtraction

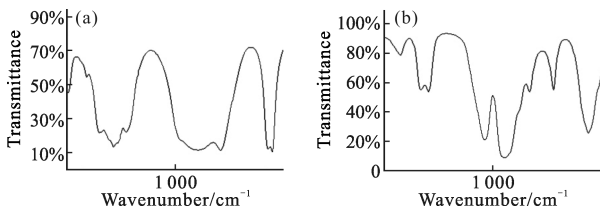


图 11 背景扣除法获得的 PDMS(a)和 TEP(b)的光谱

Fig.11 Measured background subtraction spectrum of PDMS

(a) and TEP (b)

3 试验结果分析与讨论

3.1 PDMS 探测试验结果分析

PDMS 分子结构如图 12 所示,化学式为 $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,无色透明粘稠液体,具有优良的粘度-温度特性、低温流动性、剪切稳定性、高可压缩性、良好的抗辐射性能以及低表面张力,广泛用于电气绝缘、脱模、消泡、阻尼、防震、滚压、防尘、防水等方面,在气相色谱研究中常用作的固定液。图 13、图 14 中将 $700\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 波段内室内探测和室外探测提取的 PDMS 的亮温光谱与其背景扣除法获得的光谱进行比较,从图中可以看出,室内探测和室外探测提取的 PDMS 亮温光谱的形状及特征峰的位置与背景扣除法的基本相同,其中 800 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的对称伸缩吸收峰, $1000\sim 1150\text{ m}^{-1}$ 为 Si-O-Si 的不对称伸缩振动的吸收峰, 1263 cm^{-1} 为 Si-CH₃ 的伸缩振动峰^[9],亮温光谱与背景扣除法的光谱形状大致相同,说明亮温光谱法也能够获得 PDMS 的光谱特征。另外从图中可以看出,室内获得的亮温光谱的噪声比

室外获得的亮温光谱的噪声更低,这与光源与污染基底的温差有关,从图中可以看出,室内探测时的亮温值约为 360 K,室外探测时的亮温值约为 305 K,也就是说室内探测时,光源与污染基底的温差更大,故探测灵敏度更高,噪声越低。

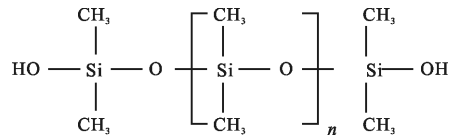


图 12 PDMS 分子结构

Fig.12 Molecular structure of PDMS

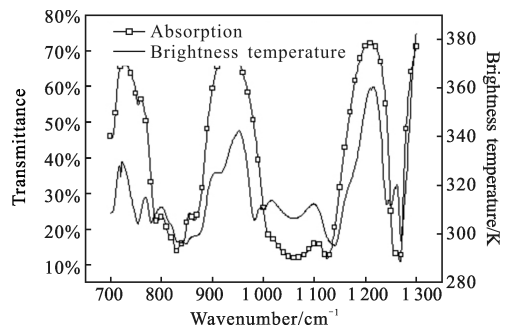


图 13 室内探测的提取的 PDMS 的亮温光谱与背景扣除法的光谱比较

Fig.13 Comparison of PDMS's brightness temperature spectrum and background subtraction spectrum

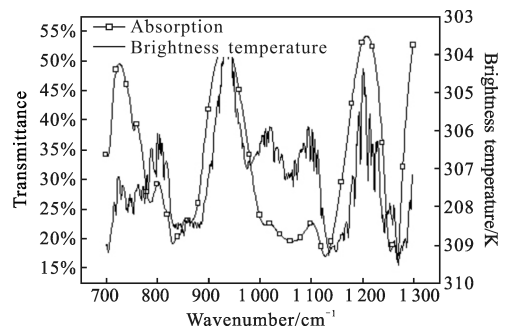


图 14 室外探测 PDMS 的亮温光谱与背景扣除法的光谱比较

Fig.14 Comparison of PDMS' brightness temperature spectrum and background subtraction spectrum in outdoor

3.2 TEP 探测试验结果分析

TEP 分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$,分子结构如图 15 所示,无色透明液体,易燃。易溶于乙醇,溶于乙醚、苯等有机溶剂,也溶于水,但随着温度上升而会逐渐水解。从图 3(b)中可以看出光谱基本为探测器的响应,几乎看不出比较明显的光谱特征。图 5(b)中为经过转换后的 TEP 的亮温光谱,由于 TEP 的温度高于沾

染本底,所以 TEP 的亮温光谱呈发射谱形状。图 16 中将 TEP 的亮温光谱与背景扣除法的光谱做了对比。从图中可以看出,两者的形状和特征峰的位置也大致相同,其中 972 cm^{-1} 为 C-C 键吸收峰, $1\ 043\text{ cm}^{-1}$ 为 (P)-O-C 键面内弯曲振动, $1\ 262\text{ cm}^{-1}$ 为 P=O 键振动^[10]。

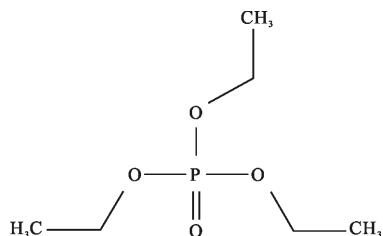


图 15 TEP 分子结构

Fig.15 Molecular structure of TEP

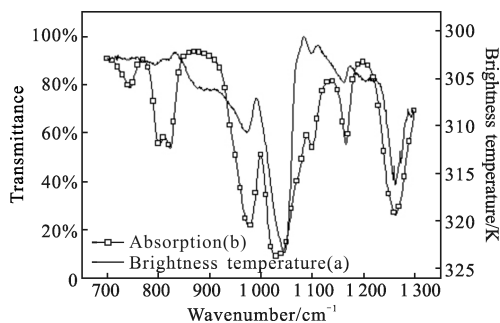


图 16 TEP 的亮温光谱与背景扣除法的光谱比较

Fig.16 Comparison of TEP's brightness temperature spectrum and background subtraction spectrum

4 结论

针对表面污染探测,文中提出了一种无背景遥测方法-亮温光谱法。该方法假定为光源和污染本底为黑体,通过逆普朗克转换将辐亮度光谱转换成亮温光谱,直接提取污染物特征。先采用亮温光谱法分别在室内和室外对铝板表面的 PDMS,TEP 进行探测,获得亮温光谱,然后采用背景扣除法获得污染物的吸收光谱,最后将两者光谱进行比较。探测结果表明,亮温光谱法提取的污染物的光谱特征信息与背景扣除法的几乎相同,能够快速判别污染物类型。亮温光谱法探测灵敏度高,且无需预测污染本底,操作简单,有一定的应用潜力。受实验条件限制,文中仅在一种污染本底上进行污染探测,下一步将在多种污染本底上进行探测,拓展亮温光谱法的应用范围。

参考文献:

- [1] Fang Rongchuan. Solid State Spectroscopy [M]. Hefei: China University of Science and Technology of China Publishing Housing, 2001. (in Chinese)
方容川. 固体光谱学 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.
- [2] Li Gang, Wang Nanlin. An introduction to the principle and measurement technique of infrared spectroscopy [J]. *Physics*, 2006, 35(10): 873-878. (in Chinese)
李岗, 王楠林. 红外反射光谱的原理和方法 [J]. 物理, 2006, 35(10): 873-878.
- [3] Wu Jinguang. Morden Fourier Transform Spectroscopy and Its Applications [M]. Beijing: China Science and Technology Literature Publishing House, 1994. (in Chinese)
吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [4] Smith D Y, Shiles E, Mitio Inokuti, et al. Handbook of Optical Constants of Solids [M]. San Diego: Academic Press Limited, 1985.
- [5] Diken Eric G, Josep Arno, Ed Skvorc, et al. Advances in field-portable ion trap GC/MS instrumentation [C]//SPIE, 2012, 8358(8358H): 1-17.
- [6] René Braun, Jens Eichmann, Samer Sabbah, et al. Remote detection of liquid surface contamination by imaging infrared spectroscopy: measurements and modelling [C]//SPIE, 2008, 7116(7116S): 1-12.
- [7] Roland Harig, René Braun, Chris Dyer, et al. Short-range remote detection of liquid surface contamination by active imaging Fourier transform spectrometry [J]. *Optics Express*, 2008, 16(8): 5708-5714.
- [8] Andreas Beil, Rainer Daum, Roland Harig, et al. Remote sensing of atmospheric pollution by passive FTIR spectrometry [C]//International Society for Optics and Photonics, 1998: 32-43.
- [9] Dengke Cai, Andreas Neyer, Rüdiger Kuckuk, et al. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 976(2010): 274-281.
- [10] Annia H Kycia, Mansoor Vezvaie, Vlad Zamlynyy, et al. Non-contact detection of chemical warfare simulant triethyl phosphate using PM-IRRAS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 737: 45-54.