

3 016.49 cm⁻¹波数下变气压、温度的甲烷吸收系数计算研究

黄瀚¹, 陈红岩^{2*}, 李孝禄¹, 刘嘉豪¹, 赵永佳², 陈亮³

1. 中国计量大学机电工程学院, 浙江 杭州 310018
2. 中国计量大学现代科技学院, 浙江 杭州 310018
3. 中国计量大学光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018

摘要 红外甲烷传感器根据朗伯-比尔定律对甲烷的浓度进行检测, 而吸收系数是朗伯-比尔定律中的重要参数, 其受温度和压强的影响变化较大, 其变化会导致浓度测量的误差, 因而研究不同温度、气压下甲烷吸收系数的变化规律对设计高精度的红外甲烷传感器有重要意义。文献报道中, 一般采用获得测量甲烷浓度受环境影响的实验数据, 再加以数学处理的方法, 对测量误差进行补偿和修正。该工作以分子光谱分析理论为基础, 以 3 016.49 cm⁻¹波数的甲烷为研究对象, 利用 HITRAN 数据库的甲烷数据, 设计了 Python 程序调用 HAPI 函数, 拟合计算出甲烷吸收系数随温度、气压的变化规律, 并通过傅里叶红外光谱对甲烷吸收系数的变化规律进行实验验证。结果表明, 在 3 016.49 cm⁻¹处, 水分子(湿度的影响)对于甲烷吸收系数的影响很小, 可以忽略不计; 温度和气压对吸收系数有一定的影响, 当气压为 1.0 atm, 温度在 -10~50 °C 范围内升高时, 甲烷吸收系数减小, 吸收系数与温度的关系呈线性关系; 当温度为 273.15 K 时, 气压在 0.6~1.2 atm 升高时, 甲烷吸收系数增加, 吸收系数与气压关系呈线性关系。最后拟合出的吸收系数与温度、气压的公式, $k(T, p) = 53.65(\pm 3.24) - 0.1146(\pm 0.0107)T + 21.07(\pm 0.95)p$ 。实验中甲烷标准气体的浓度分别为 1.01%, 2.00%, 3.51% 和 5.06%, 通入直径为 2.5 cm, 长度为 8 cm 的短光程石英气体池中, 通过改变气体的气压及温度, 从傅里叶红外光谱仪获得甲烷的吸光度, 由于受实验仪器分辨率的影响, 如直接通过吸光度反演甲烷浓度其误差较大, 采用吸收系数与吸光度的比值来判断吸收系数拟合的正确性。结果表明, 浓度为定值, 气压与温度变化时, 吸收系数与吸光度之比基本为定值, 从而证明了计算拟合出的甲烷吸收系数随温度压强变化的正确性。

关键词 甲烷吸收系数; 光谱谱线线型轮廓; Lambert-Beer 定律; 高分辨率透射光谱(HITRAN)
中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2462-07

引言

甲烷吸收系数是朗伯比尔定律中的重要参数, 环境温度、压强等因素的变化影响吸收系数的变化, 从而导致红外传甲烷感器测量浓度的误差。在相关报道中, 大多数采用实验数据的方法, 对甲烷传感器的误差进行补偿与修正。本工作依据分子光谱分析理论, 通过理论计算方法, 探索温度和压强对甲烷吸收系数的影响规律。

计算气体吸收系数需要确定三个物理量, 即谱线强度(S)、中心频率(ν_0)和谱线半高宽(γ), 一般借助于高分辨率

透射光谱(HITRAN)数据库, 如 2013 年卢昌盛等根据 HITRAN 数据库研究氧气分子和水蒸气分子在标准环境情况下的吸收系数^[1]; 2019 年赵耀等利用 HITRAN 数据库, 研究了氮气、水、二氧化碳在 298 K 温度下的吸收特性, 但未考虑温度变化下的吸收特性^[2]。2019 年, 王志芳等使用 HITRAN2012 数据库和 HAWKS 软件仿真了甲烷气体在 1.65 μm 处的谱线强度及附近干扰气体的吸收, 设计了基于 HC-PBGF 的甲烷检测系统, 然而未考虑温度变化对甲烷吸收的影响^[3]。

HITRAN 数据库只提供了标准环境下温度为 296 K、气压为 1 个标准大气压下的谱线强度、中心频率和谱线半高宽

收稿日期: 2020-07-18, 修订日期: 2020-11-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61775203), 国家重点研发计划项目(2017YFF0210802), 浙江省自然科学基金项目(LZ20F050001), 浙江省一流学科(B)机械工程建设项目(2016年), 浙江省基础公益研究计划项目(GF21E040009)资助

作者简介: 黄瀚, 1995年生, 中国计量大学机电工程学院硕士研究生 e-mail: Huang_Han_95@163.com

* 通讯作者 e-mail: bbchy@163.com

等参数, 没有提供非标准环境下气体的的谱线强度、中心频率和谱线半高宽等参数, 也不包含吸收系数^[4]。

结合分子光谱分析理论, 设计了 Python 程序, 分析并调用 HAPI 函数^[5], 利用 HITRAN 数据库, 选择了甲烷 3 016.49 cm⁻¹波数的谱线轮廓类型, 设定了环境变量, 演算出该波段处甲烷吸收系数的环境变化规律, 并通过光谱实验进行了验证对比。

1 吸收系数的计算原理

分子的吸收系数 k 定义为^[6]

$$k_{ij}(\nu, T, p) = \frac{\rho}{kT} S_{ij}(T) f(\nu; \nu_{ij}, T, p) \quad (1)$$

其中, ν 为波数, ν_{ij} 为中心波数, T 为温度, p 为压强, k 为玻尔兹曼常数, $S_{ij}(T)$ 为每单位体积内单个分子的谱线强度, $f(\nu; \nu_{ij}, T, p)$ 为谱线线型轮廓函数。因而, 计算甲烷气体的吸收系数, 主要确定谱线强度 $S_{ij}(T)$ 和谱线线型轮廓函数 $f(\nu; \nu_{ij}, T, p)$ 。

1.1 谱线强度计算原理

谱线强度在标准情况下计算如式(2)^[7-8]

$$S_{ij}(T_{\text{ref}}) = I_a \frac{A_{ij} g' e^{-c_2 E'/T} (1 - e^{-c_2 \nu_{ij}/T})}{8\pi \nu_{ij}^2 Q(T_{\text{ref}})} \quad (2)$$

其中 I_a 为同位素丰度; A_{ij} 为自发辐射的爱因斯坦系数; g' 为高状态统计权, E' 为低状态能量。标准温度下总内配分函数 $Q(T_{\text{ref}})$ 为^[9]

$$Q(T_{\text{ref}}) = \sum_k g_k \exp\left(\frac{-c_2 E_k}{T_{\text{ref}}}\right) \quad (3)$$

根据 R. A McCLATCHEY 等研究结果, 在非标准情况下的谱线强度计算公式如式(4)

$$S_{ij}(T) = S_{ij}(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{\exp(-c_2 E'/T)}{\exp(-c_2 E'/T_{\text{ref}})} \cdot \frac{[1 - \exp(-c_2 \nu_{ij}/T)]}{[1 - \exp(-c_2 \nu_{ij}/T_{\text{ref}})]} \quad (4)$$

式(4)中, T 为实际温度, T_{ref} 为 296 K; $S_{ij}(T_{\text{ref}})$ 为标准情况

下的谱线强度; $Q(T)$ 为总内配分函数; E' 为低状态能量; c_2 为第二辐射常数, ν_{ij} 中心波数。

1.2 谱线线型轮廓函数的计算原理

谱线线型轮廓函数一般有三种, 分别为多普勒谱线线型轮廓函数、洛伦兹谱线线型轮廓函数和 Voigt 谱线线型轮廓函数。多普勒谱线线型轮廓函数主要是在低气压, 分子无碰撞的情况下使用的分子谱线线型轮廓函数; 而洛伦兹谱线线型轮廓函数是在分子之间有碰撞展宽时的线型, 适用于高气压的环境条件下。将上述两种分子谱线线型轮廓函数进行卷积得到 Voigt 谱线线型轮廓函数, 既与温度有关, 又与气压有关^[10]。Voigt 谱线线型轮廓函数如式(5)

$$f_v(\nu; \nu_{ij}, p, T) = \frac{\gamma(p, T) \ln 2}{\pi \alpha_D(T)^2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\left(\frac{\gamma(p, T)}{\alpha_D(T)}\right)^2 \ln 2 + \left(\frac{\nu - \nu_{ij}}{\alpha_D(T)} (\ln 2)^{\frac{1}{2}} - t\right)^2} dt \quad (5)$$

其中, $\gamma(p, T)$ 为洛伦兹展宽半高宽, $\alpha_D(T)$ 为多普勒致宽半高宽。具体计算公式如式(6)

$$\gamma(p, T) = \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T}\right)^{n_{\text{air}}} (\gamma_{\text{air}}(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) (p - p_{\text{self}}) + \gamma_{\text{self}}(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) p_{\text{self}}) \quad (6)$$

式(6)中, p_{ref} 为标准大气压, p 为实际气压, p_{self} 为气体分压, γ_{air} 为标准情况下的空气半宽度, γ_{self} 为标准情况下自展宽半宽度, n_{air} 为 γ_{air} 的温度依赖系数。

$$\alpha_D(T) = \frac{\nu_{ij}}{c} \sqrt{\frac{2N_A kT \ln 2}{M}} \quad (7)$$

式(7)中, c 为光速, N_A 为阿佛加德罗常数, k 为玻尔兹曼常数, M 为分子量, T 为温度^[11-12]。

2004 年, HITRAN 定义了新的数据 160 字符格式, 用于存储光谱数据。使用 HITRAN 搜索甲烷的光谱数据, 其中 M 和 I 分别表示甲烷在 HITRAN 的标号 and 同位素标号, 格式如表 1 所示^[4]。

表 1 HITRAN 中甲烷的光谱数据

Table 1 Spectral data of methane in HITRAN

M	I	ν	S	A	γ_{air}	γ_{self}	E'	n_{air}
6	1	3 016.014	6.515×10^{-27}	0.023 98	0.045	0.057	2 398.978	0.58
6	1	3 016.026	1.495×10^{-24}	0.8	0.039	0.062	1 756.149 8	0.75
6	1	3 016.028	2.004×10^{-28}	0.000 104 7	0.045	0.058	1 977.214 7	0.6

2 计算方法与结果

2.1 甲烷吸收系数的 Python 程序设计

HAPI 函数库中包括与 HITRAN 数据网站连接的网络爬虫函数和计算吸收系数的函数。使用 Python 中的调用函数(from hapi import *) 将 HAPI 函数库调用至 Python 的集成开发环境中, 调用 HAPI 中的网络爬虫函数 fetch 连接 HITRAN 数据网站中的相关甲烷参数至计算机。fetch 函数

中有 4 个参数分别是分子编号、同位素编号、起始波数、终止波数。甲烷分子在 HITRAN 中的编号为 6 号, 同位素编号为 1。吸收系数的计算是一个范围, 3 016.2 ~ 3 016.8 cm⁻¹ 是一个完整的波段, 3 016.49 cm⁻¹ 是此区间波段的峰值。定义起始波数为 3 016.2 cm⁻¹, 终止波数 3 016.8 cm⁻¹, 将 Python 与 HITRAN 网站相连接并下载甲烷相关数据。定义温度和压强之后, 调用 HAPI 函数库中的 AbsorptionCoefficient_Voigt 函数计算 Voigt 谱线线型轮廓下的吸收系数, 默认分辨率为 0.01 cm⁻¹。将计算出的结果保存至 excel 表格

中,使用 origin 作出吸收系数曲线图。提取出不同温度压强处的吸收系数后,通过拟合的方法得出温度与压强及吸收系数的函数关系式。计算流程如图 1 所示。

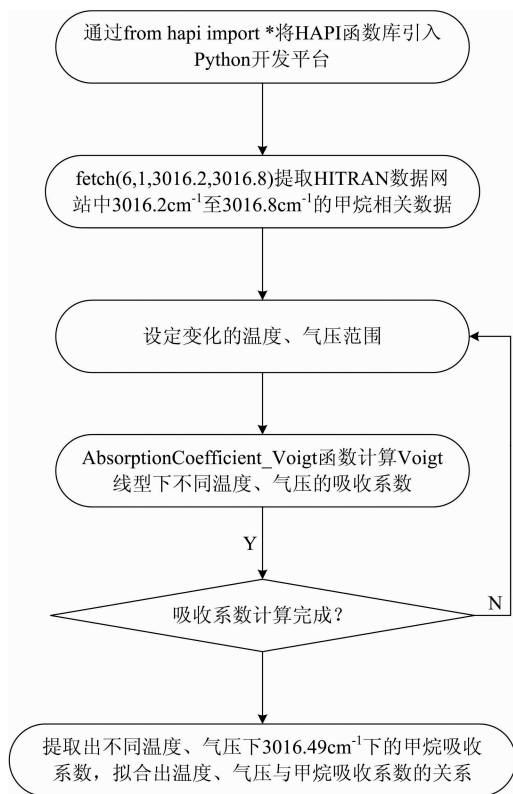


图 1 甲烷吸收系数计算流程图

Fig. 1 Flow chart of methane absorption coefficient calculation

通过分析得知,在标准情况下,3 016.49 cm⁻¹处甲烷吸收系数为 40 cm⁻¹,对此处甲烷吸收系数受水分子、温度、压强影响的变化规律进行进一步分析。

2.2 水分子对甲烷吸收系数的影响

以相同的方法分析出标准情况下水分子在 3 016.2 ~ 3 016.8 cm⁻¹ 处的吸收系数,分析结果如图 2 所示。

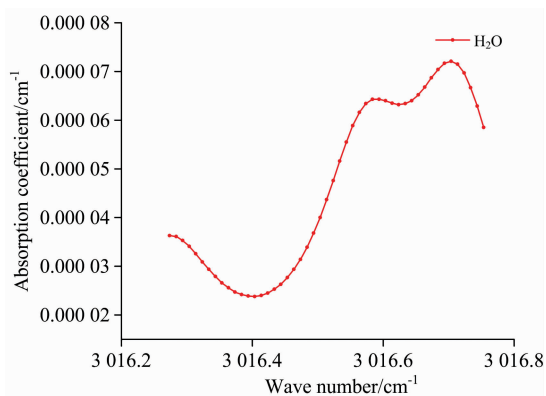


图 2 水分子在 3 016.2~3 016.8 cm⁻¹ 区间的吸收系数

Fig. 2 Absorption coefficient of H₂O between 3 016.2 and 3 016.8 cm⁻¹

由图 2 可知,水分子在 3 016.49 cm⁻¹ 处的吸收系数为 0.000 036 8 cm⁻¹,可以忽略水分子对甲烷吸收系数的影响。

2.3 温度、压强的变化对甲烷吸收系数的影响

当温度非 296 K 时,进一步对吸收系数进行分析:设置温度为 263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15 和 323.15 K,气压为一个标准大气压,得出不同温度下 3 016.2~3 016.8 cm⁻¹ 之间的吸收系数曲线,结果如图 3 所示。

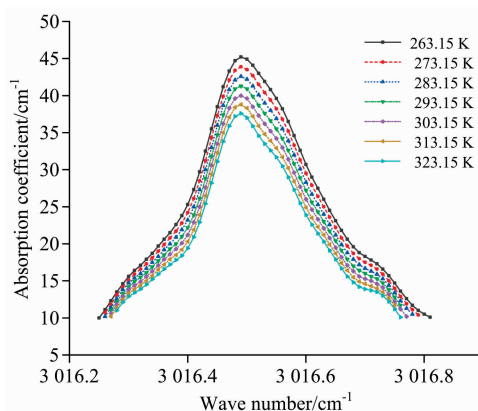


图 3 甲烷在 3 016.2~3 016.8 cm⁻¹ 之间不同温度处的吸收系数

Fig. 3 Absorption coefficient of CH₄ from 3 016.2 to 3 016.8 cm⁻¹ at different temperatures

当温度在 263.15~323.15 K 范围内升高时,甲烷的吸收系数逐渐减小。

此时峰值对应的波数为 3 016.49 cm⁻¹,提取出峰值处的吸收系数,拟合出温度与吸收系数的曲线如图 4 所示。

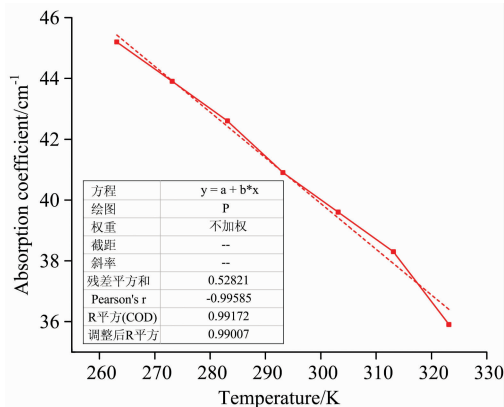


图 4 甲烷在不同温度对应峰值处的吸收系数

Fig. 4 Absorption coefficient of CH₄ at corresponding peak at different temperatures

由图 4 可知在一个标准大气压下,温度和甲烷吸收系数对应拟合方程为

$$k(T) = 84.99148(\pm 1.80484) - 0.15036(\pm 0.00614) \times T \quad (8)$$

拟合后的残差平方和为 0.538 21, R 平方为 0.991 72,说明拟合效果较好。表明当温度越高时,甲烷的吸收系数越

低, 并且呈线型关系。

当温度为 273.15 K, 气压分别为 0.6, 0.8, 1.0 和 1.2 atm 时波数在 3 016.2~3 016.8 cm⁻¹之间的吸收系数如图 5 所示。

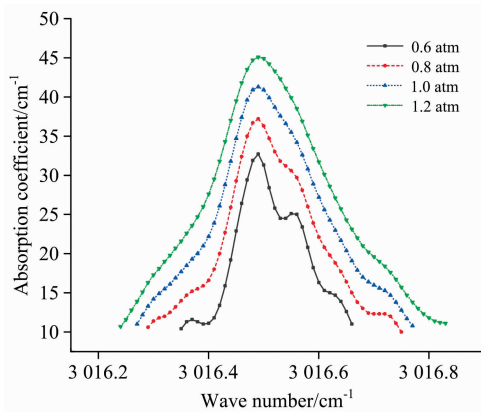


图 5 273.15 K, 甲烷在 3 016.2~3 016.8 cm⁻¹ 之间不同气压处的吸收系数

Fig. 5 Absorption coefficient of CH₄ from 3 016.2 to 3 016.8 cm⁻¹ at different air pressures at 273.15 K

当温度为 273.15 K 时, 由分析可知, 当气压在 0.6~1.2 atm 之间时, 气压升高, 吸收系数增大。

同样绘出对波数为 3 016.49 cm⁻¹, 对应峰值下的吸收系数拟合曲线。如图 6 所示。

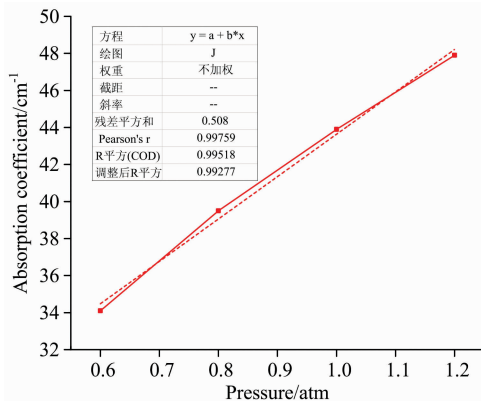


图 6 甲烷在不同气压对应峰值处的吸收系数

Fig. 6 Absorption coefficient of CH₄ at corresponding peak at different air pressures

通过拟合可知在温度为 273.15 K 下, 气压和甲烷吸收系数对应拟合方程为

$$k(p) = 20.74(\pm 1.045 08) + 22.9(\pm 1.126 94) \times p \quad (9)$$

拟合后的残差平方和为 0.508, R² 为 0.996 18, 拟合较好。说明当气压升高时, 甲烷的吸收系数增大, 并呈线性增加。

当气压, 温度同时变化的时候, 在波数为 3 016.49 cm⁻¹ 处, 研究气压分别为 0.6, 0.8, 1.0 和 1.2 atm 时, 每一种气压对应温度为 263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15 和 323.15 K 的吸收系数, 如表 2 所示。甲烷吸收系数随温度和气压的关系如图 7 所示。

表 2 不同温度、气压下的甲烷在 3 016.49 cm⁻¹ 处的吸收系数

Table 2 Absorption coefficient of CH₄ at 3 016.49 cm⁻¹ at different temperatures and pressures

气压 /atm	温度/K						
	263.15	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15
0.6	34.7	34.1	33.1	32.7	31.8	30.8	29.9
0.8	40.6	39.5	38.3	37.2	36.1	34.9	33.9
1.0	45.2	43.9	42.6	41.3	40.0	38.8	37.6
1.2	49.3	47.9	46.5	45.1	43.7	42.3	41.0

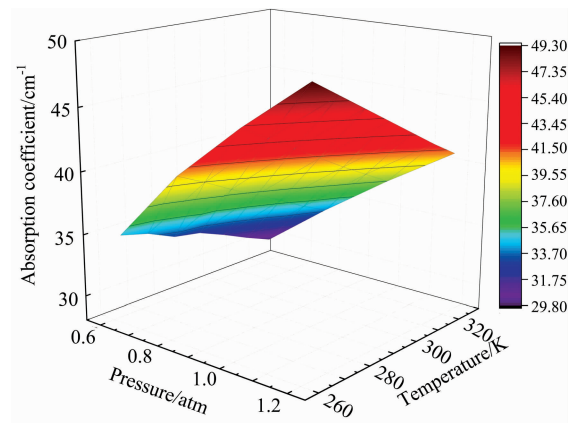


图 7 甲烷在不同气压、温度对应峰值处的吸收系数

Fig. 7 Absorption coefficient of CH₄ at corresponding peak at different air pressures and temperatures

将上述数据拟合, 得到气压、温度、吸收系数函数为

$$k(T, p) = 53.65(\pm 3.24) - 0.114 6(\pm 0.010 7)T + 21.07(\pm 0.95)p \quad (10)$$

3 实验验证

采用布鲁克(型号: Alpha)傅里叶红外光谱仪对改变环境下的甲烷气体的吸光度进行实验。

吸光度与吸收系数的关系为^[13]

$$A = kCL \quad (11)$$

式(11)中, A 为吸光度; k 为吸收系数; C 为辐射物质的摩尔分数; L 为光程。

实验过程:

(1) 将短光程气体池抽真空, 向短光程气室中通入甲烷与氮气的混合气体, 通过电子流量计控制气体流速, 观察气压计的读数, 当达到所需气压时, 停止通入气体并关闭气体池阀门。充气装置如图 8 所示。

(2) 将短光程气体池放入恒温箱制冷, 使其温度降至 10 °C 以下, 随后取出放入布鲁克(Alpha)红外光谱仪中, 使其自然升温, 使用热电偶测量温度, 在分别为 10, 15, 20, 25, 26, 27, 28, 29 和 30 °C 时进行吸光度的测量。布鲁克(Alpha)可设置分辨率, 实验中当设置为 1 cm⁻¹ 时, 测量周期较长, 温度升高较快, 无法测量出准确温度, 从而无法反映出

准确吸光度与吸收系数的关系。当分辨率为 4 cm^{-1} ，测量周期短，可以在确定温度的同时测量出吸光度，但此时由于分辨率较低，无法通过吸光度反演出正确的吸收系数值，因此在不同的浓度下，采用吸收系数与吸光度之比来判断结论的正确性，当温度与气压变化，拟合出的吸收系数 $k(\rho, T)$ 与测量得到的吸光度 A 之比不变时，可以证明吸收系数随温度气压的变化关系的正确性。短光程气体池温度测量装置如图 9 所示。

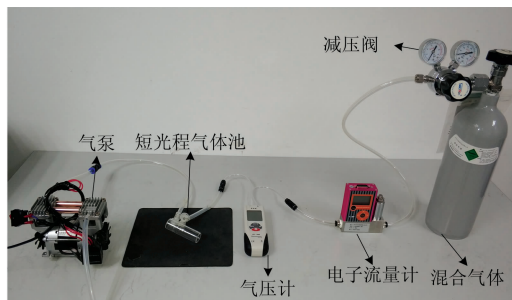


图 8 气体池充气装置
Fig. 8 Gas tank aerator



图 9 短光程气体池温度的测量

Fig. 9 Short optical path gas pool temperature measurement

测试在波数为 $3\ 016.49\text{ cm}^{-1}$ 处，浓度为 1.01%，2.00%，3.51% 和 5.06% 的甲烷气体，温度为 10, 15, 20, 25, 26, 27, 28, 29 和 30 °C；对应气压为 1.0 和 0.8 atm 处的甲烷吸光度数据，实验结果如表 3 和表 4 所示。

拟合出的不同温度、压强下的吸收系数如表 5 所示。

表 3 1.0 atm 气压下不同浓度、温度下的吸光度值

Table 3 Absorbance in 1.0 atmosphere at different concentrations and temperatures

浓度/%	温度/°C								
	10	15	20	25	26	27	28	29	30
1.01	0.303 9	0.299 7	0.294 1	0.287 3	0.286 9	0.285 4	0.284 7	0.283 5	0.282 4
2.00	0.538 2	0.527 3	0.516 3	0.507 6	0.505 1	0.503 7	0.502 3	0.500 3	0.498 1
3.56	0.748 9	0.735 6	0.718 2	0.709 4	0.706 4	0.704 1	0.701 1	0.697 3	0.696 0
5.06	0.843 7	0.831 6	0.821 7	0.797 9	0.797 3	0.795 6	0.793 7	0.792 9	0.791 9

表 4 0.8 atm 气压下不同浓度、温度下的吸光度值

Table 4 Absorbance in 0.8 atmosphere at different concentrations and temperatures

浓度/%	温度/°C								
	10	15	20	25	26	27	28	29	30
1.01	0.272 7	0.268 4	0.264 6	0.260 1	0.259 5	0.258 6	0.257 9	0.257 2	0.256 8
2.00	0.480 3	0.474 3	0.466 4	0.459 3	0.457 0	0.456 0	0.465 2	0.453 1	0.451 9
3.56	0.672 9	0.660 5	0.651 9	0.640 9	0.639 7	0.637 7	0.635 7	0.632 6	0.630 8
5.06	0.766 0	0.752 7	0.744 2	0.729 6	0.727 4	0.725 1	0.722 3	0.720 3	0.718 2

表 5 不同温度、压强下的吸收系数

Table 5 Absorption coefficient at different temperatures and pressures

气压/atm	温度/°C								
	10	15	20	25	26	27	28	29	30
1.0	42.417 0	41.665 2	40.913 4	40.161 6	40.011 3	39.860 9	39.710 6	39.560 2	39.409 8
0.8	38.057 0	37.484 0	36.911 0	36.338 0	36.223 4	36.108 8	35.994 2	35.879 6	35.765 0

在 1.0 和 0.8 atm，不同温度及浓度下，吸收系数与吸光度的比值如图 10 所示。

由实验结果分析可知，在浓度为定值时，气压和温度的

变化，几乎不会影响吸收系数与吸光度之比，从而证明了计算拟合出的甲烷吸收系数随温度气压变化关系的正确性。

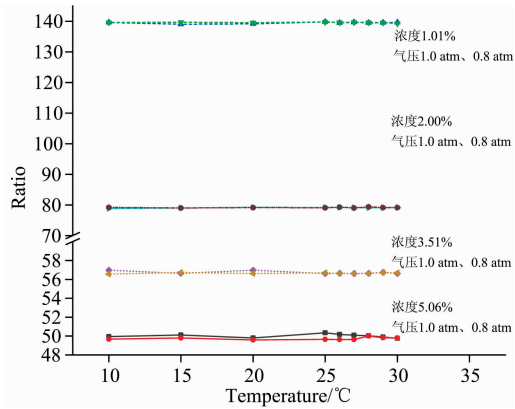


图 10 不同温度气压及浓度下的吸收系数与吸光度之比
Fig. 10 Ratios of absorption coefficient to absorbance at different temperature, pressure and concentration

4 结 论

分析了温度、气压以及水分子对甲烷气体在 $3\ 016.49\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收系数的影响, 并且拟合了气压、温度、吸收系数的函数。当温度升高时, 吸收系数减小; 气压升高时, 吸收系数增加, 拟合出的甲烷吸收系数与温度、气压的公式为 $k(T, p) = 53.65 (\pm 3.24) - 0.114\ 6 (\pm 0.010\ 7) T + 21.07 (\pm 0.95) p$ 。通过实验验证, 同一浓度下的甲烷吸光度随温度的升高而降低, 并且与甲烷吸收系数的变化的比值近似为定值, 证明了计算拟合出的甲烷吸收系数的正确性。本研究工作, 对于甲烷传感器在实际测量中应用, 有一定的借鉴, 也可为其他气体吸收系数的理论计算提供参考。

References

- [1] LU Chang-sheng, WU Zhen-sen, LI Hai-ying, et al(卢昌胜, 吴振森, 李海英, 等). Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology(太赫兹科学与电子信息学报), 2013, 11(3): 346.
- [2] ZHAO Yao, LUO Qing-guo, NING Chu-ming, et al(赵 耀, 骆清国, 宁初明, 等). Journal of Academy of Armored Force Engineering(装甲兵工程学院学报), 2019, 33(2): 60.
- [3] WANG Zhi-fang, WANG Shu-tao, WANG Gui-chuan, et al(王志芳, 王书涛, 王贵川, 等). Acta Metrologica Sinica(计量学报), 2019, 40(6): 1135.
- [4] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2017, 203: 3.
- [5] Kochanov R V, Gordon I E, Rothman L S, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2016, 177(8): 15.
- [6] NIE Wei, KAN Rui-feng, XU Zhen-yu, et al(聂 伟, 阚瑞峰, 许振宇, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2017, 66(5): 136.
- [7] Li Jidong, Peng Zhimin, Ding Yanjun. Optics and Lasers in Engineering, 2020, 126: 105875.
- [8] Tennyson, Jonathan, Bernath, et al. Pure and Applied Chemistry, 2014, 86: 1931.
- [9] Robert R Gamache, Christopher Roller, Eldon Lopes, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2017, 203: 70.
- [10] ZHU Gao-feng, YANG Chun-hua, ZHU Hong-qiu, et al(朱高峰, 阳春华, 朱红求, 等). CIESC Journal(化工学报), 2017, 68(12): 4658.
- [11] LI Jin-hua, WANG Zhao-ba, WANG Zhi-bin, et al(李晋华, 王召巴, 王志斌, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2014, 63(21): 138.
- [12] Li Jidong, Du Yanjun, Peng Zhimin, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2019, 224: 197.
- [13] Christopher S Goldenstein, Victor A Miller, R Mitchell Spearrin, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2017, 200: 249.

Calculation and Study of Methane Absorption Coefficient at Variable Pressure and Temperature Under $3\,016.49\text{ cm}^{-1}$ Wave Number

HUANG Han¹, CHEN Hong-yan^{2*}, LI Xiao-lu¹, LIU Jia-hao¹, ZHAO Yong-jia², CHEN Liang³

1. College of Mechanical and Electrical Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

2. College of Modern Science and Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

3. College of Optics and Electronics Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

Abstract The infrared methane sensor detects the concentration of methane according to Beer-Lambert Law. What's more, the absorption coefficient is an important parameter in Beer-Lambert Law, which varies greatly under the influence of temperature and pressure. The change will lead to the error of concentration measurement. Therefore, it is of great significance to study the variation law of methane absorption coefficient under different temperatures and pressures for the design of high-precision infrared methane sensors. In the literature reports, the experimental data of measuring methane concentration affected by the environment are generally obtained and then processed mathematically to compensate and correct the measurement error. Based on the theory of molecular spectrum analysis, the methane with $3\,016.49\text{ cm}^{-1}$ wave number is taken as the research object, and the methane data in the HITRAN database are used to design a Python program to call the HAPI function to fit and calculate the variation law of methane absorption coefficient with temperature and air pressure, and the variation law of methane absorption coefficient is verified by Fourier infrared spectrometer. Results show that at $3\,016.49\text{ cm}^{-1}$, water molecules (the influence of humidity) have little influence on the methane absorption coefficient, which can be ignored. Temperature and air pressure have certain effects on the absorption coefficient. When the air pressure is 1 atm and the temperature increases from $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, the absorption coefficient of methane decreases, and the relationship between the absorption coefficient and temperature is linear. When the temperature is 273.15 K, and the air pressure increases from 0.6 atm to 1.2 atm, the methane recovery coefficient increases and the relationship between the absorption coefficient and the air pressure is linear. Finally, the formula of absorption coefficient with temperature and air pressure is fitted, $k(T, p) = 53.65(\pm 3.24) - 0.114\,6(\pm 0.010\,7)T + 21.07(\pm 0.95)p$. Methane standard gas concentration is 1.01%, 2.00%, 3.51%, 5.06%, respectively, which are introduced into a short optical path quartz gas cell with a diameter of 2.5 cm and a length of 8 cm. The absorbance of methane was obtained from Fourier infrared spectrometer by changing the gas pressure and temperature. Due to the influence of the instrument resolution in the laboratory, if the methane concentration is directly inverted by absorbance, the error is large. In this paper, the absorption coefficient ratio to absorbance is used to judge the correctness of absorption coefficient fitting. The results show that the ratio of absorption coefficient to absorbance is fixed when the concentration is fixed and the air pressure and temperature change, further confirming the correctness of the calculated fitting methane absorption coefficient changing with temperature and pressure.

Keywords Methane absorption coefficient; Spectral line profile; Beer-Lambert's law; HITRAN

(Received Jul. 18, 2020; accepted Nov. 8, 2020)

* Corresponding author