

分析仪器及过程检测装置 论文选集

天津大学科技情报中心

天津大学图书馆

天津大学分析仪器及过程检测装置研究室

一九八五、四

前 言

“分析仪器及过程检测装置”是教育部确定的我校重点学科之一，也是我国仪表行业中最活跃的领域之一。多年来，我校工业自动化仪表专业、分析仪器专业和光学仪器专业在这领域中做了大量工作，取得了很多项科研成果；与国内兄弟院校、厂、所和国外有关大学、学术组织也建立了经常性的学术联系，不断加强科研和技术交往。

为进一步发展“分析仪器及过程检测装置”这一重点学科，总结已做过的科研工作和取得的成果，进一步加强与国内各兄弟单位的学术交流，同时作为庆祝天津大学建校 90 周年的一份礼物，特编印这本“分析仪器过程检测装置”学术论文集。

本论文集中共收选入 26 篇论文。这些论文所涉及的范围基本上可分为分析仪器与技术、过程检测装置与技术、微计算机的应用与软件设计，以及可靠性设计等四部分。选入本论文集的论文，大多数是近年来在国外或在国内外一、二类学术刊物或学术会议上发表过的、质量较高的论文，也收选入了若干篇最近写成的优秀论文。由于篇幅及经费、时间所限，还有不少篇论文未能选入、今后将再通过其他方式进行交流。

我们希望能通过这本论文集，抛砖引玉，进一步促进与兄弟院校、厂、所的学术交流，共同努力，加速我国分析仪器及过程检测装置事业的发展。

天津大学分析仪器及过程检测装置研究室

一九八五、四

分析仪器及过程检测装置

论文选集

目 录

时间双光路红外线气体分析仪的稳态信号传递方程及若干设计问题的探讨	周昌震 曹俊杰 (1)
红外气体分析仪的刻度曲线和谱带吸收	周昌震 曹俊杰 (8)
质谱仪用场解吸离子源	徐贞林 (16)
飞行时间质谱仪	徐贞林、汪燕、王俊荏 (25)
离子光学包络线法	王俊荏、徐贞林、汪燕 (32)
常用多层反射膜的反射率与入射角的关系	龚正烈、李福成、藏建明、姚晓平 (41)
巴耳末 β 线的 Stark 增宽研究	范世福 (45)
氢弧等离子体的干涉学与光谱学研究	范世福 (50)
一种新颖的原子吸收光谱背景校正技术	范世福 (53)
光电导检测器——一种型的 HPLC 的选择性检测器	田锡惠、余志芳、张乃燕、赵玉春、蒋孝中、周昌震 (64)
数字式石英晶体温度传感器	田锡惠 (67)
新型电磁浓度计的初步研究	李永和、任惠茹、张淑兰、周昌震 (75)
流程分析仪器的作用、问题及趋向	周昌震 (84)
自适应控制及实现方法的研究	黄 锐、陈启明、周昌震 (89)
固态 PN 结测温仪	张立儒王桂珠 (98)
电容式压力传感器感压膜电的形状设计	王化祥 (102)
高响应型电容式差压传感器的响应特性	饶夫基 (107)
饱和蒸汽流量测量的压力补偿	杨惠连、李刚 (112)
MVSTR 的研究	吴炎、刘宝坤、周昌震 (123)
多路数字调节器的软件设计	张元良、向婉成、刘宝坤、张洪明 (132)
多功能组态字 DDC 实时控制软件的研究	陈启明、张兴华 (143)
工业锅炉燃烧微机控制系统软件的设计	陈启明、邵宏沛、龚兆华 (160)
国产微波网络分析仪与微机的联接及自动测试校准	顾本立、汪燕、陆文武、鲍旭东 (175)
相关系统的若干性质	林 青 (181)
指数型元件串联系统寿命试验的 Bayes 分析方法	林 青 (186)
仪表可靠性评定和设计方法	王化祥 (192)

时间双光路红外线气体分析仪 的稳态信号传递方程及若 干设计问题的探讨

周昌震 曹俊杰

〔提要〕采用半导体检测器的时间双光路红外气体分析仪是近年来国内研制生产的新型红外仪器。它体积小、结构简单、易于维护和生产，有发展前途。本文导出了这类仪器的稳态信号传递方程和零点调节方程，并以此为基础，具体地讨论了仪器的设计问题，给出了确定一些工艺指标的理论原则。

一、稳态信号传递方程的推导

时间双光路、半导体检测器红外气体分析仪的一般结构如图1〔1〕〔2〕。

近似点光源的灯丝辐射红外光，经镀金抛物面反射镜3反射后成一平行光束通过光源室窗口5射向气室10。光源室与气室之间插入由同步电机7驱动的调制筒6。调制筒上交替安有

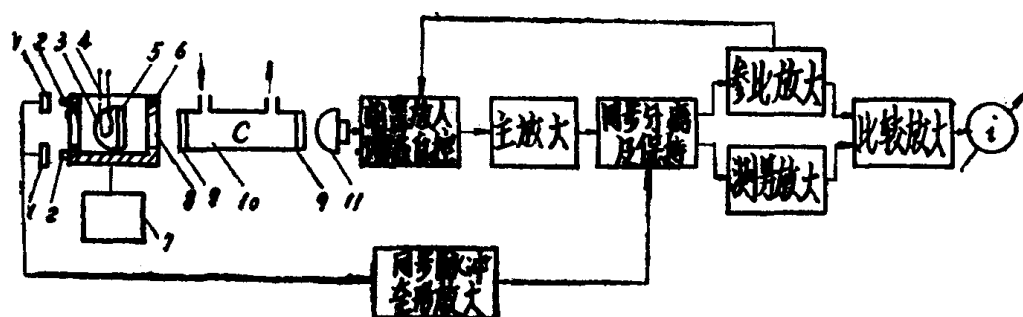


图 1

“参比”和“测量”红外窄带干涉滤光片。参比片的透光光谱范围选择在待测气体吸收谱带之外，待测气对这一范围的红外光能没有吸收；而测量片的透光光谱范围选择的包含待测气体的特征吸收谱带，待测气将吸收与其浓度相应的红外光能。这样调制筒旋转后，经参比片和测量片对红外光的窄带透过作用，将有两个不同光谱范围的红外光束交替通过气室，构成时间双路系统。

由锗浸没透镜 InSb 半导体检测器 11 接收参比光路和测量光路的光能信号，并转变成电信号，加以放大。通过同步分离和保持电路，将不同周期时间得到的参比和测量信号分离并

加以保持，经比较放大后输出信号 i ，用电流表指示。

由图 1，可按信号传递方向画方块图 2。图中各符号的意义如下：

t_1 、 t_2 、 t_3 分别为光源室和气室窗口（8、9）的透过率。窗口材料为宝石，在 $2.5 \sim 5\mu_m$ 的中红外区，其透过率近似为常数。 t_d 为光源室窗口面积与滤光片有效透光面积之比。

F_ν 为抛物面反射镜反射出的红外光束在光源室出口面积上单位波数间隔的辐射功率，

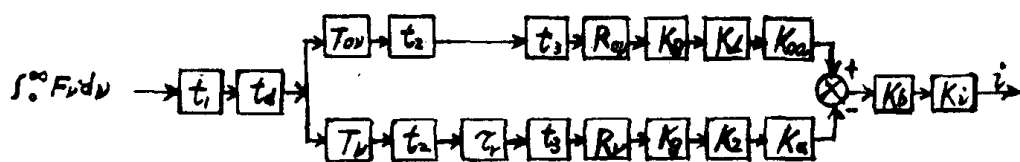


图 2

它是波数 ν ($\nu = 1/\lambda$) 的函数。

$$F_\nu = \omega_\nu \cdot \varepsilon_\nu \cdot A \cdot f \quad (1)$$

其中 ω_ν 为灯丝在波数 ν 处单位表面积、单位波数内的辐射功率。 ε_ν 为灯丝材料的辐射本领。 A 为灯丝的有效辐射表面积。 f 为镀金抛物面反射镜的反射率。

$T_{0\nu}$ 和 T_ν 分别为参比片和测量片的透过率特性，它们都是波数 ν 的函数。

$R_{0\nu}$ 和 R_ν 分别为在参比片和测量片所限定的光谱范围内半导体检测器的响应特性，单位为 V/W 。

K 表示电路的放大倍数，下标 g 表示前置放大； z 为主放大； a 与 oa 为同步分离后对测量信号与参比信号的分别放大； b 为比较放大； i 为输出电压信号转换成电流信号。所以 K_0 、 K_2 、 K_a 、 K_{0a} 、 K_b 、 K_i 分别表示这些电路环节的放大倍数。

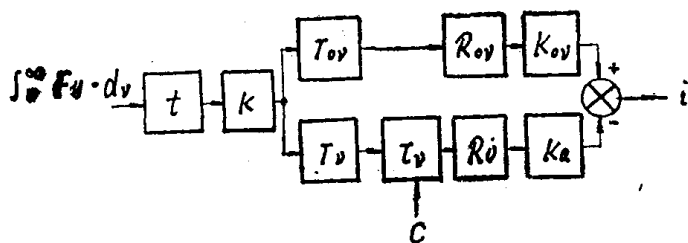


图 3

τ_ν 为待测气体对红外光的透过率，它与待测气体的浓度 C 相对应。 $A_\nu = 1 - \tau_\nu$ 为吸收率。

图 2 方块图的两分支部分，含有与一般方块图不同的意义。即两分支在作用时间上和光谱范围上不同，它们分别对应着参比光路和测量光路，两光路信号在时间上的交替调制和光谱范围上的切割情况见图 4 和图 5。图 4 中 0 为参比信号，1 为测量信号。图 5 中 $\Delta \nu = \nu_2 - \nu_1$ 为待测气体特征吸收谱带范围， $\Delta \nu_T = \nu_T'' - \nu_T'$ 为测量片的透光范围， $\Delta \nu_{0T} = \nu_{0T}'' - \nu_{0T}'$ 为参比片的透光范围。 $\Delta \nu_{0T}$ 、 $\Delta \nu_T$ 的上下限按透过率 T_ν 降到其最大值 $T_{0\nu \max}$ 、 $T_{\nu \max}$ 的 5%

确定。

为将方块图 2 简化得图 3。其中：

$$t = t_1 \cdot t_2 \cdot t_3 \cdot t_d \quad (2)$$

$$K = K_k \cdot K_s \cdot K_b \cdot K_i \quad (3)$$

t 即为光路的总透过损失， K 即为对参比和测量信号的共同电路放大倍数。

利用方框图 3，可分别列出稳态的参比和测量信号的传递函数如下：

$$i_{\text{参}} = t \cdot K \cdot K_0 \cdot \int_0^{\infty} F_v \cdot T_{0v} \cdot R_v \cdot dv \quad (4)$$

$$i_{\text{测}} = t \cdot K \cdot K_s \cdot \int_0^{\infty} F_v \cdot T_v \cdot R_v \cdot \tau_v \cdot dv \quad (5)$$

由滤光片的透过特性可知，在图 4 Δv_{0T} 和 Δv_T 以外的部分，近似有 $T_{0v} = 0$ 和 $T_v = 0$ ，故 (4)、(5) 式可写为：

$$i_{\text{参}} = t \cdot K \cdot K_0 \cdot \int_{v_{0T}'}^{v_{0T}''} F_v \cdot T_{0v} \cdot R_v \cdot dv \quad (6)$$

$$i_{\text{测}} = t \cdot K \cdot K_s \cdot \int_{v_T'}^{v_T''} F_v \cdot T_v \cdot R_v \cdot \tau_v \cdot dv \quad (7)$$

输出电流 i 为 $i_{\text{参}}$ 与 $i_{\text{测}}$ 之差， $\tau_v = 1 - A_v$ ，则：

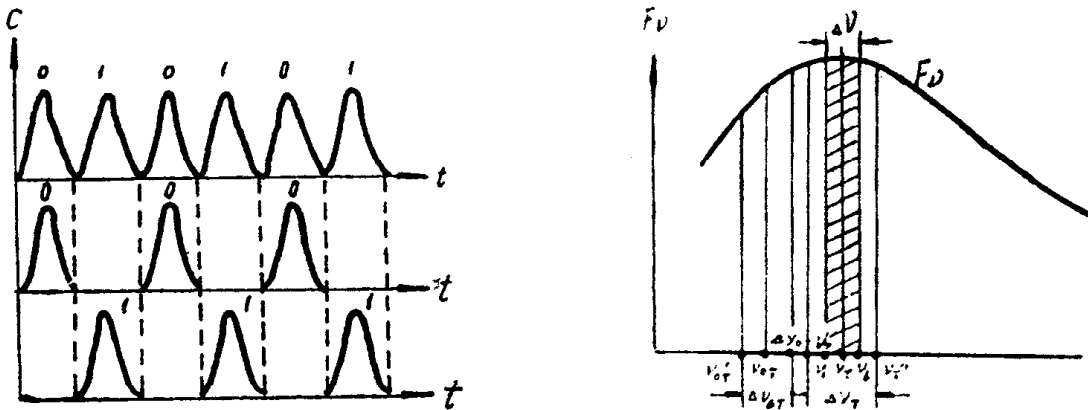


图 4

$$i = t \cdot K \left(K_0 \cdot \int_{v_{0T}'}^{v_{0T}''} F_v \cdot T_{0v} \cdot R_v \cdot dv - K_s \cdot \int_{v_T'}^{v_T''} F_v \cdot T_v \cdot R_v \cdot dv + K_s \cdot \int_{v_T'}^{v_T''} F_v \cdot T_v \cdot R_v \cdot A_v \cdot dv \right) \quad (8)$$

仪器进行零点标定，即 $i = 0$ ， $A_v = 0$ 、 $i = 0$ 代入 (8) 式得

$$K_0 \cdot \int_{v_{0T}'}^{v_{0T}''} F_v \cdot T_{0v} \cdot R_v \cdot dv = K_s \cdot \int_{v_T'}^{v_T''} F_v \cdot T_v \cdot R_v \cdot dv \quad (9)$$

(9) 式即调零方程。

将 (9) 式代入 (8) 式即得：

$$i = t \cdot K \cdot K_a \cdot \int_{v'_T}^{v''_T} F_v \cdot T_v \cdot R_v \cdot A_v dv \quad (10)$$

而测量片的通带宽度 Δv_T 大于待测气体特征吸收谱带宽度 Δv 时 (如图 5), 因 Δv 以外的部分 $A_v = 0$, 故 (10) 的上下限可为 v_2 和 v_1 , 得:

$$i = t \cdot K \cdot K_a \cdot \int_{v_1}^{v_2} F_v \cdot T_v \cdot R_v \cdot A_v dv \quad (11)$$

(11) 式为仪器调零后的稳态信号传递方程。

二、时间双光路红外气体分析仪的设计原则

1. 提高测量灵敏度的问题

由 (11) 式可以看出, 欲在待测气体同样的浓度 C 下有较强的输出 i , 即提高测量灵敏度, 可从以下几点考虑。

提高电路的放大倍数 K 、 K_a 。由图 2 可知, K 、 K_a 的提高势必将前面光路、检测器及前级电路的噪声也同时加以放大, 这将降低信噪比, 影响仪器的精度。故 K 、 K_a 必须在仪器精度指标允许的范围内进行提高。此方法是有局限性的, 主要应从光路参数上采取措施。

提高 t , 减小光路的透过损失。应选用透过率高的红外材料作窗口; 工艺上要求光源室、气室与滤光片的有效透光面积相等, 使 $t_d = 1$, 避免红外光能的截面损失。

提高 T_v , 则要求选择峰值透过率 $T_{v_{max}}$ 尽可能高的测量滤光片, 并使测量片的中心波长与吸收谱带的中心波长一致。

提高 R_v , 可选择在吸收谱带处有较高响应率 R_v 的半导体检测器。对检测器采取致冷措施则其探测率 D^* 增加, R_v 上升噪声下降。

提高 F_v 、改进红外光源体是有条件也是有必要的。 F_v 由 4 个参数决定, 见 (1) 式, 其中 w_v (或 w_λ) 按辐射定律 [3] 由下式决定:

$$w_\lambda = 2\pi hc^2 \lambda^{-5} e^{-\frac{hc}{\lambda KT}} \quad (12)$$

灯丝温度一经决定, w_λ 随 λ 的分布即已决定。为提高灵敏度, 灯丝温度应选在辐射分布最强处的波长 λ_m 与待测气体吸收谱带的中心波长相重合。此时的最佳灯丝温度可按维恩定律得出:

$$T = \frac{b}{\lambda_m} \quad (13)$$

可在红外分光光度计上作光源的发射光谱图, 使 λ_m 与吸收谱带中心波长一致, 确定此时的灯丝电流为最佳值。

另外 3 个光源参数中, 提高 ε_v , 可选用在吸收谱带处辐射本领 ε_v 高而性能稳定的材料作灯丝, 工艺上采取措施使灯丝的辐射更接近黑体辐射。提高 A , 则要求灯丝的表面面积大, 为保证灯丝为点光源, 可采用从气室直径向检测器直径缩孔的办法。加大灯丝尺寸的同时, 还要增加灯丝供电功率, 以维持灯丝温度在最佳值。

2. 仪器的稳定性问题

调零方程 (9) 式中各参数的稳定性是保证零点稳定性的条件; 信号传递方程 (11) 式中各参数的稳定性, 是在零点稳定的基础上, 保证测量的稳定性、读数的重现性的条件。影

有稳定的辐射性能。

半导体检测器的响应率 R_v 对温度十分敏感,在电路上需采取温度补偿。在时间双光路的仪器上,应精心设计调整自动增益控制闭环反馈电路。对检测器采取致冷恒温也是有效的措施。

滤光片 T_v 的稳定性取决于所镀膜层的稳定性。

此外各电路放大倍数要稳定。采用运算放大器可得较稳定的放大倍数。

对于 CO_2 的测量还应考虑调制筒同光源室、气室之间空气隙的影响。特别是对 CO_2 的低浓度测量更应注意。采用调制筒部分充 N_2 或加空气密封措施稳定性可得到改善。

3. 滤光片的参数选择问题

窄带红外干涉滤光片是分割光路的关键元件,其参数选择在很大程度上影响仪器的灵敏度、抗干扰气的能力以及成本。

(11) 式中参比片的透过率特性 T_{0v} 不出现,所以参比片的参数原则上不影响测量,只影响调零。但参比片的透光谱带 Δv_{0T} 应尽量靠近吸收谱带 Δv ,这样 F_v 变化不大, R_{0v} 和 R_v 也较接近,易于调零。参比片中心波长 λ_{0T} 按下式选定:

$$\lambda_{0T} \geq \lambda_T + \frac{\Delta \lambda_{0T} + \Delta \lambda}{2} \quad (14)$$

$$\text{或 } \lambda_{0T} \leq \lambda_T - \frac{\Delta \lambda_{0T} + \Delta \lambda}{2} \quad (15)$$

其中 $\Delta \lambda_{0T}$ 和 $\Delta \lambda$ 分别为参比片透光谱带和待测气体吸收谱带以波长为单位的宽度。 λ_T 为测量片的中心波长。所以参比片的半宽窄一些好。

测量片的中心波长应与待测气体吸收谱带的中心波长相一致误差应 $<0.1 \Delta \lambda$ 。其峰值透过率 T_{vmax} 应尽可能高,并且有一平坦区。其宽度约等于吸收谱带的宽度 $\Delta \lambda$,以提高灵敏度。见图6。

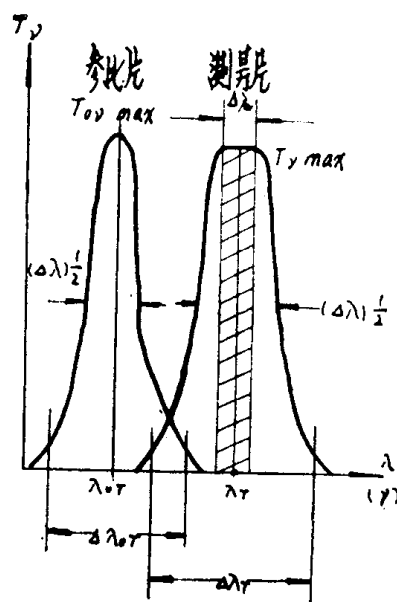


图 5

通常在滤光片非中心波长处出现透过峰,

称为次峰。其峰对仪器的调零和测量影响很大,应尽量从滤光片的制作工艺上或加装“截止”滤光片予以截除。当工作气体中除待测气和填充气外无其它杂质气,并且待测气在参比片的次峰处无吸收谱带存在,仅在此时参比片和测量片的次峰均不影响仪器的测量。如设测量片在 v'_{TC} 到 v''_{TC} 有次峰,则调零方程应变为:

$$K_{0A} \int_{v'_{0T}}^{v''_{0T}} F_v \cdot T_{0v} \cdot R_{0v} dv = K_A \left(\int_{v'_T}^{v''_T} F_v \cdot T_v \cdot R_v dv + \int_{v'_{TC}}^{v''_{TC}} F_v \cdot T_v \cdot R_v dv \right) \quad (16)$$

此时仍可通过调节 K_{0A} 、 K_A 使调零方程得到满足。待测气在测量片的次峰处有吸收谱带时,将使仪器的读数增高,偏离原来的刻度曲线。参比片的次峰处有待测气的吸收谱带时,测量

响稳定性的因素是很复杂的, 这里提出一些基本原则。

上二式中, 共同的参数是 F_v 、 R_v 、 T_v 。

首先是 F_v 的稳定性。主要要求灯丝的温度不变, 灯丝的供电功率要稳定。灯丝材料要中会出现指针负向指示的现象。

4. 气室长度和量程的选择与刻度非线性问题

信号传递方程 (11) 式中的 A_v 及其在吸收谱带范围内的积分式, 决定着仪器的刻度非线性。 A_v 是气室长度 l 和待测气浓度 C 的函数, $u = C \cdot l$ 称为光学深度。

由于待测气吸收谱带范围 Δv 较窄, F_v 、 T_v 、 R_v 可视为常数, 则 (11) 式可写为:

$$i \approx t \cdot K \cdot K_a \cdot F_v \cdot T_v \cdot R_v \int_{v_1}^{v_2} A_v dv = m \int_{v_1}^{v_2} A_v dv \quad (17)$$

这样刻度曲线取决于总吸收 $A_{Jv} = \int_{v_1}^{v_2} A_v \cdot dv \quad (18)$

按贝尔定律: $A_v = 1 - \tau_v = 1 - e^{-K_v \cdot C \cdot l} = 1 - e^{-K_v \cdot u} \quad (19)$

国产红外气体分析仪气室内工作气体压力约为 1 个大气压, 吸收谱线属碰撞加宽, 则对单根谱线, 吸收系数 K_v [4]:

$$K_v = \frac{S \cdot a}{\pi [(v - v_0)^2 + a^2]} \quad (20)$$

其中 S 为谱线强度, a 为谱线半宽, v_0 为谱线中心波数。对由多根谱线组成的气体分子振转谱带, 在波数 v 处的吸收系数 K_v 为:

$$K_v = \sum_{n=1}^N \frac{S_n \cdot a}{\pi [(v - v_n)^2 + a^2]} \quad (21)$$

S_n 和 v_n 分别为第 n 根谱线的强度和中心位置, N 为谱带中谱线的计算总根数。将 (21) 式代入 (18)、(19) 两式得:

$$A_{Jv} = \int_{v_1}^{v_2} \left(1 - e^{-\sum_{n=1}^N \frac{S_n \cdot a}{\pi [(v - v_n)^2 + a^2]} \cdot u} \right) dv \quad (22)$$

根据文献 [5], 在光学深度 u 很小时, 有近似式:

$$A_{Jv} \propto u = C \cdot l \quad (23)$$

在光学深度 u 较大时, 有经验公式 [6]:

$$A_{Jv} \propto u^a \quad (24)$$

a 为小于 1 的系数。 CO_2 、 CO 、总 CH 等气体, 在一定的光学深度内,

$$\Delta A_v \propto (1 - e^{-a \cdot u}) = (1 - e^{-a \cdot C \cdot l}) \quad (25)$$

式中系数 a 由实际刻度曲线决定。

比较以上三式, 满量程光学深度 u_M 越小, i 与 C 间的线性关系越好。但 u_M 值太小, 在同样浓度下输出 i 值变小, 使灵敏度降低, 因此满量程光学深度 u_M 的选择, 应根据仪器的全面情况, 通过实验确定 u_M 的最佳值。对 CO_2 的测量, 建议取 $u_M = C_M \cdot l = 0.01 \sim 0.015$ [$cm^{-1} \cdot atm$], 此时待测气体对通过气室的红外光能有大约 20% 左右的吸收衰减 [7]。

参 考 文 献

- [1] 张尧海, 王复兴, 分析仪器, (1974), 4, (1976), 1
- [2] 陆正龙, 分析仪器, (1978), 4
- [3] 美 M.伽本尼, 光学物理, (1965), 24
- [4] S.S.Peuner, Quntitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, (1959). 42
- [5] S.S.Peuner, Quntitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, (1959). 82
- [6] D.E.Burch, Appl. Opt. 1, (1962), 759
- [7] 英 D·W·希尔, T·波韦尔, 不分光红外线气体分析, 科学出版社, (1975), 71

红外气体分析仪的刻度曲线和谱带吸收

天津大学 周昌震 曹俊杰

气体分子对某些波长和波段的红外光能有选择的吸收，将吸收的光能转变为分子的振动动能和转动动能，使分子从较低的能级跃迁至较高的能级。气体的这种性质表现在 $2 \sim 25 \mu\text{m}$ 中红外区吸收光谱图上。图 1 为红外光谱仪上实测的 $\text{CO} 4.65 \mu\text{m}$ 、 $\text{CO}_2 4.26 \mu\text{m}$ 两个特征谱带。不分光红外气体分析仪就是通过测定气体分子在中红外区特征谱带上的吸收而测量气体的浓度。

一、红外气体分析仪以测量谱带的吸收为特点

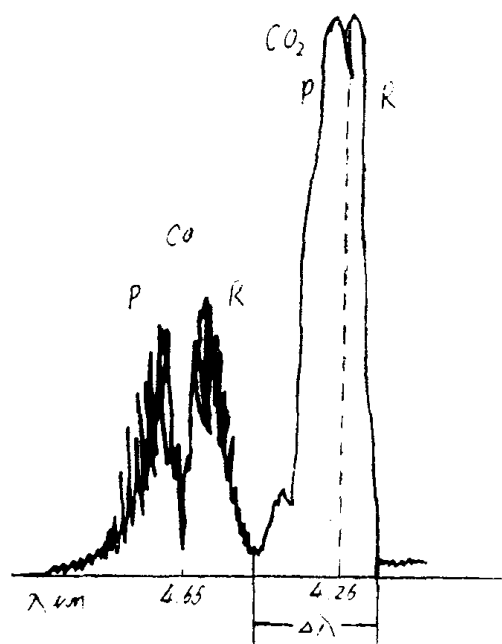


图 6

由图 1 中 $\text{CO} 4.65 \mu\text{m}$ 特征谱带可以看到，它是由一系列的谱线所组成。 CO_2 的特征谱带也是由一系列谱线所组成，但 CO_2 是线性三原子分子，比双原子分子 CO 的结构复杂，所以其吸收谱带也比 CO 复杂。 $\text{CO}_2 4.26 \mu\text{m}$ 特征谱带是以 $(00^0 0) \rightarrow (00^1 1)$ 振动谱带为主，同时重迭有其它弱谱带以及少量的同位素 $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ 谱带，谱带的重迭使得 CO_2 的谱线难以分辨，只能观察到如图 1 的包络线。

由分子光谱学可知^[1,2]，分子的总能量由下式决定：

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

式中： E_e 为分子的电子态能量， E_v 为分子的振动态能量， E_r 为分子的转动态能量、按普朗克公式，吸收光谱线的频率为：

$$\nu = \frac{E'' - E'}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad (2)$$

E'' 、 E' 分别为跃迁高态和低态的分子能量， h 为普朗克恒量。因此分子吸收谱线的频率为：

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E'' - E'}{h} = \frac{(E''_e + E''_v + E''_r) - (E'_e + E'_v + E'_r)}{h} \\ &= \frac{E''_e - E'_e}{h} + \frac{E''_v - E'_v}{h} + \frac{E''_r - E'_r}{h} = \frac{\Delta E_e}{h} + \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} \end{aligned}$$

$$= \nu_e + \nu_v + \nu_r \quad (3)$$

式中： ν_e 、 ν_v 、 ν_r 分别为电子态、振动态、转动态跃迁所产生的光谱频率。一般分子跃迁的两能级差的数量为^[2]：

$$\Delta E_e = E''_e - E'_e = 1 \sim 20 \text{ ev}$$

$$\Delta E_v = E''_v - E'_v = 0.05 \sim 1 \text{ ev}$$

$$\Delta E_r = E''_r - E'_r < 0.05 \text{ ev}$$

如果分子的电子态处在基态，没有跃迁， $\Delta E_e = 0$ ，则谱线频率只是由振动和转动能级的跃迁构成， $\nu = \nu_v + \nu_r$ 。分子在振动能级跃迁同时必伴随有转动能级的跃迁，按转动跃迁的选择定律，转动跃迁只能发生在相邻的两转动能级之间，所以一般有 $\Delta E_v \gg \Delta E_r$ ，这样在每一振动能级发生跃迁的同时，伴随着许多转动能级 ΔE_r 为不同值的跃迁， ΔE_r 可以是正，也可以是负，从而构成一系列的转动谱线。如 CO_2 4.26 μm -谱带，就是以振动跃迁产生的 ν_v 为谱带中心 ν_r 两侧的一系列转动谱线。由谱带中心向波长增大方向出现的谱线为谱带的P支，向波长减小方向出现的谱线为谱带的R支，它们分别对应着转动量子数 J 的变化 $\Delta J = -1$ 和 $\Delta J = +1$ 。谱线、谱带的位置可以用波数 $\tilde{\nu}$ 、波长 λ 、频率 ν 几种方法表示，三者关系为：

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = C \cdot \tilde{\nu} \quad (4)$$

如 $\text{CO}_2(00^00) \rightarrow (00^01)$ 谱带的中心位置可用 $\lambda = 4.26\mu\text{m}$ ，或 $\tilde{\nu} = 2347\text{cm}^{-1}$ 表示。

二、贝尔吸收定律和吸收系数

通常以朗伯·贝尔定律描述红外气体分析仪的工作原理。但对分子红外振转谱带的谱带吸收，还应认真讨论其适用范围和物理量的单位，澄清一些模糊概念。

在化学分析中，贝尔定律常写成：

$$I = I_0 e^{-K \cdot C \cdot l} \quad (5)$$

式中 I 和 I_0 分别为光波频率 ν 处的输出光强和输入光强， K 为待测物质对频率为 ν 的光能的吸收系数， C 为待测物质的浓度， l 为光沿入射方向穿过的待测物质长度。对于红外气体分析仪来说，待测气体的浓度可用分压比浓度或体积比浓度。根据道尔顿分压定律，当温度和混合气体总体积不变时，混合气体各组分的浓度可采用分压比浓度；而在温度和混合气体总压力不变时，混合气体各组分的浓度则可采用体积比浓度表示。考虑红外气体分析仪工作时，工作气室的体积是固定的，而样气的压力是可能变化的，因此这里采用分压比浓度表示，常以%、ppm、ppb表示。设工作气室内样气（混合气体）的总压力为 P ，单位[atm]。第 i 种气体的分压力为 P_i ，则第 i 种气体的分压比浓度为：

$$C_i = \frac{P_i}{P} \quad (6)$$

$$P_i = C_i \cdot P \quad (7)$$

对气体的吸收，(5)式应写成：

$$I = I_0 e^{-K_\nu \cdot P_i \cdot l} = I_0 e^{-K_\nu \cdot C_i \cdot P \cdot l} \quad (8)$$

但我国的红外气体分析仪，样气总压力一般为 $P \approx 1 \text{ atm}$ ，所以有 $P_i \approx C_i$ ，代入 (8) 式后得：

$$I = I_0 e^{-K_\nu \cdot C_i \cdot l} \quad (9)$$

此时 l 为工作气室的长度， K_ν 应为待测气体组分的压力吸收系数。如只考虑混气中某一组分时，(9) 式中 C_i 的下标 i 可去掉，这样 (9) 式与 (5) 式形式上完全一致了。

由 (5) 式可得贝尔定律的另外表达形式：

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-K_\nu \cdot C \cdot l} \quad (10)$$

$$A = 1 - T = \frac{I_0 - I}{I} = 1 - e^{-K_\nu \cdot C \cdot l} \quad (11)$$

T 为透过率， A 为吸收率。图 1 红外吸收光谱的纵坐标就是吸收率 A ，但光波 ν 不同时， K_ν 不同， T 和 A 不同。将图 1 谱带中的一根谱线放大后可如图 2(a)，图中 ν_0 为谱线的中心频率，即 (3) 式中的 $\nu_p + \nu_r$ 。谱线不是一条线，而具有一定的宽度，称为谱线的加宽。如以 ν_1 和 ν_2 大略表示这一宽度范围，则从图 2(a) 可见，即使对一根谱线来说，在 $\nu_1 \sim \nu_2$ 的范围内 A 也不是常数，而是频率 ν 的函数，因此吸收率应写成 A_ν ，透过率应写成 T_ν 。所以严格说来贝尔吸收定律仅适合描述在某一根光谱线上、某一光波频率 ν 处的吸收。实际出现的情况则远非如此，如前所述红外气体分析仪是测量整个吸收谱带的吸收，因此仅用原理上的贝尔定律加以说明是不确切的，应加以扩展，扩展到多根谱线和谐带的频率范围。

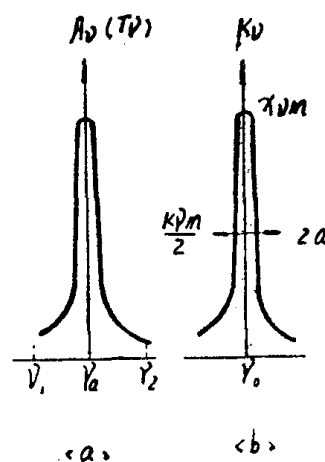


图 2

三、贝尔定律在谱带吸收情况下的扩展

从光谱学可知，所有的光谱线都有一定的宽度，谱线加宽的形式按加宽的机理可分为自然加宽、压力加宽和多普勒加宽等。它们的区别可通过谱型函数表示出来。由 (10) 式可得：

$$K_\nu = -\frac{1}{Cl} \lg T_\nu = -\frac{1}{Cl} \lg(1 - A_\nu) \quad (12)$$

设 $C = 1$ 、 $l = 1$ 则有 $K_\nu = -\lg T_\nu$ ，由此可将图 2(a) 的 $A_\nu - \nu$ 曲线转换为仅与气体本身性质有关的 $K_\nu - \nu$ 曲线，如图 2(b)。 $K_\nu - \nu$ 曲线用数学形式表达出来就称为谱型函数。我国的红外气体分析仪主要属于压力加宽，压力加宽的谱型函数为洛仑兹函数，用下式表达^[4]：

$$\int_0^{\infty} \frac{K_v}{K_v} dv = \frac{a}{\pi[(v-v_0)^2 + a^2]} \quad (13)$$

其中 a 为谱线半宽度, 即图2(b)中 K_v-v 曲线上 K_v 为吸收系数最大值 K_{v_m} 的一半时, 谱线宽度的一半。积分项 $\int_0^{\infty} K_v \cdot dv$ 实际是谱线与 v 坐标轴所包络的总面积, 反映了某种气体谱

线对红外光能吸收的强弱, 所以 $S = \int_0^{\infty} K_v \cdot dv$ 又称为谱线强度。可通过定量分子光谱学理

论计算已知气体的谱线强度 S 值^[5,7]。将 S 代入 (13) 式可得:

$$K_v = \frac{a \cdot S}{\pi[(v-v_0)^2 + a^2]} \quad (14)$$

一个谱带是由许多根谱线组成 (如图3)。设谱带中心为 v_0 , 从 v_0 向左向右数谱线编号为 $n = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n \dots \pm \infty$, 对 CO_2 分子, 在谱带中心 v_0 处实际上不存在转动谱线, 即所谓缺级现象。设第 n 条线的中心为 v_{0n} , 即半宽为 a_n 、谱线强度为 S_n , 则由 (14) 式, 第 n 条谱线在频率 v 处的吸收系数 $K_{v,n}$ 可表为:

$$K_{v,n} = \frac{a_n \cdot S_n}{\pi[(v-v_{0n})^2 + a_n^2]} \quad (15)$$

按贝尔定律, 第 n 条谱线在频率 v 处的透率为:

$$T_{v,n} = e^{-K_{v,n} \cdot C \cdot l} \quad (16)$$

整个谱带在频率 v 处的透率 T_v 应计为所有谱线在 v 处的吸收, 考虑理论上谱带的谱线有无穷根, 即 n 应取 $\pm \infty$, 则有:

$$T_v = T_{v,1} \cdot T_{v,2} \cdot T_{v,3} \dots T_{v,n} \dots = e^{-K_{v,1} \cdot C \cdot l} \cdot e^{-K_{v,2} \cdot C \cdot l} \dots e^{-K_{v,n} \cdot C \cdot l} \dots$$

$$= e^{-\sum_{n=-\infty}^{+\infty} K_{v,n} \cdot C \cdot l} \quad (17)$$

相应的在频率 v 处谱带的吸收率则为:

$$A_v = 1 - T_v = 1 - e^{-\sum_{n=-\infty}^{+\infty} K_{v,n} \cdot C \cdot l} \quad (18)$$

整个谱带宽度内谱带总吸收 A 应取 A_v 对谱带频率范围的积分, 设谱带宽度为 $\Delta v = v_2 - v_1$, 则有:

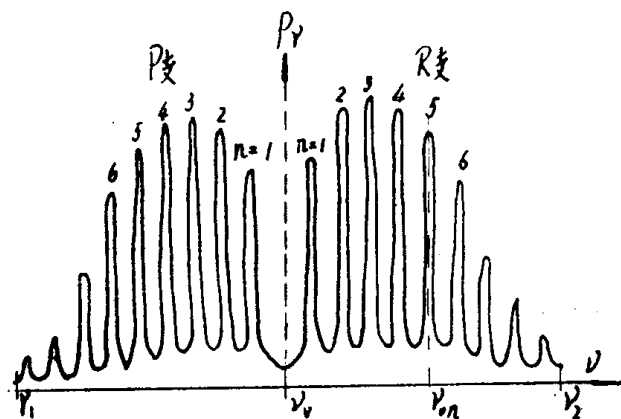


图 3

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A_{\nu} \cdot d\nu = \int_{\nu_1}^{\nu_2} (1 - e^{-\sum_{n=-\infty}^{+\infty} K_{\nu_n} \cdot C \cdot l}) d\nu \quad (19)$$

将(15)式代入(18)式得:

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} (1 - e^{-\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha_n \cdot S_n}{\pi[(\nu - \nu_{0n})^2 + \alpha_n^2]} \cdot C \cdot l}) d\nu \quad (20)$$

(20)式即为将贝尔定律扩展后所得谱带在 $\nu_1 - \nu_2$ 范围内的总吸收公式。从(20)式可见,谱带吸收的表达式是很复杂的,无法得出初等函数的解。即使对于其中的参数 S_n 、 α_n 、 ν_{0n} ,其理论表达式也是很复杂的,何况 n 还是变数。以上还仅是在只有一个谱带的情况,考虑谱带重迭,则更为复杂。因此仅仅用朗伯—贝尔定律说明红外气体分析仪的吸收测量原理显然是不合适的。

四、红外气体分析仪的刻度曲线

红外气体分析仪实际上是通过测量特征谱带的总吸收 A 来测量气体浓度 C 的。设仪器的输出以电流 i 表示,并设仪器对总吸收信号的检测和放大是线性的,则应有: $i \propto A$,即 i 与总吸收 A 成正比,设比例系数为 m , (m 包括了仪器的光源、检测器、放大器及光路损失等因素的影响),则有:

$$i = m \cdot A(C) \quad (21)$$

$A(C)$ 即为(20)式所表示的 A 与 C 间函数关系。

红外气体分析仪常在说明书中给出输出指示电流 $i(\mu A)$ 与待测气体浓度 C 间的刻度曲线或刻度对照表。有的产品则直接在电流表刻度盘上按这一关系刻上气体浓度值。(21)式就是刻度曲线的数学表示。可见刻度曲线 i 与 C 间关系实际上就是总吸收 A 与 C 间关系的反映, $i \sim C$ 刻度曲线同 $A \sim C$ 总吸收曲线的形状是一致的。而 $A \sim C$ 关系即(20)式是极为复杂的,以下我们给出一个确定 $i \sim C$ 关系的经验近似方法。

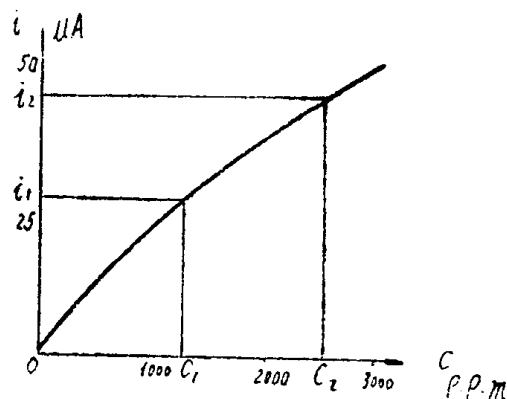


图 4

图4为实际的 CO_2 气体分析仪满量程3000ppm(0.003)时的刻度曲线(示意图)。电流表满度 $50\mu A$ 。

通过对谱带总吸收(20)式在一系列近似情况下的研究,(如设谱线的 S_n 、 α_n 相等、间距相等及忽略弱谱带的重迭等)和对实际刻度曲线的分析,我们发现在光学深度 $u = Cl \leq 0.01cm$ 的范围内,可采用如下的简单经验公式去逼近所给的刻度曲线:

$$i = a \cdot (1 - e^{-b \cdot C}) \quad (22)$$

式中 a 、 b 为常数, 可由所给刻度曲线确定。常数 a 同仪器的各项参数 (如光路损失、放大电路增益等) 相联系, 常数 b 仅同待测气体的性质和气室长度相联系。确定 a 、 b 的方法如下:

在图 4 中取 C_1 、 C_2 两点, 并取 $C_2 = 2C_1$, 对应的电流值为 i_1 、 i_2 , 按 (22) 式可列联立方程:

$$\begin{cases} i_1 = a \cdot (1 - e^{-b \cdot C_1}) \\ i_2 = a \cdot (1 - e^{-b \cdot C_2}) \end{cases} \quad (23)$$

解 (23) 式可得:

$$\begin{cases} b = -\frac{1}{C_1} \ln \left(\frac{i_2}{i_1} - 1 \right) \\ a = \frac{i_1}{1 - e^{-b \cdot C_1}} \end{cases} \quad (24)$$

由于 C_1 、 C_2 可选许多组, 相应的常数 a 、 b 也有不定解, 应选择按 (22) 式计算所得的 $i \sim C$ 关系同所给刻度曲线间误差最小的 a 、 b 。

如北京分析仪器厂产品 QGD-07 CO_2 气体分析仪, 在满量程 3000ppm 档、气室长度 $l = 3 \text{ cm}$ 时, 说明书给出如表 1 上面两行组成的刻度对照表^[6]。画成刻度曲线后, 按上面办法确定常数 a 和 b 的值。选 $C_1 = 1240 \text{ ppm} = 0.00124$, $i_1 = 26.8 \mu\text{A}$ 和 $C_2 = 2480 \text{ ppm} = 0.00248$, $i_2 = 45.0 \mu\text{A}$ 。由 (24) 式算得: $a = 83.5 \mu\text{A}$, $b = 312.0$, 则得此刻度曲线的经验公式:

$$i_{\text{计}} = 83.5 \times (1 - e^{-312 \cdot C}) \mu\text{A} \quad (25)$$

为检验上式对刻度曲线的逼近程度, 可将刻度对照表上各气体浓度 C 值代入 (25) 式, 算得 $i_{\text{计}}$, 并与刻度对照表中的真值 i 相比较, 以下式计算对刻度曲线的逼近误差:

$$\delta_i = \frac{i_{\text{计}} - i}{i} \times 100\% \quad (26)$$

$i_{\text{计}}$ 和 δ_i 的计算结果列于表 (1) 下面的两行内。从表 (1) 可见, 在全量程范围的多数点内, 逼近误差 $\delta_i < 3\%$, 而在 1000~3000ppm 内, (3000ppm 点除外) $\delta_i \leq 0.6\%$, 即经验近似公式可与实际标定的刻度曲线几乎完全重合。

如果由 (22) 式求其反函数 $C = F(i)$ 关系, 可得:

$$C = -\frac{1}{b} \ln \left(1 - \frac{i}{a} \right) = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{a}{a-i} \right)$$

代入 a 、 b 值则得:

$$C_{\text{计}} = \frac{1}{312} \ln \left(\frac{83.5}{83.5 - i} \right) \quad (27)$$

这样对应每一已知刻度曲线的 i , 计算出按经验公式得到的气体浓度 $C_{\text{计}}$, 可以更直观的与实际气体浓度 C 相比较, 结果列入表 2。逐点逼近误差 δ 。按下式计算:

$$\delta_c = \frac{C_{\text{计}} - C}{C} \times 100\% \quad (28)$$

从表 2 查得最大逼近误差在 $i = 5.0\mu A$ 处, 此时计算浓度 $C_{\text{计}}$ 与实际浓度 C 间的绝对误差为: $|C_{\text{计}} - C| = 0.000013$ 。同满量程浓度 0.003 相比, 最大引用误差为: $\frac{0.000013}{0.003} = 0.4\%$ 。考虑仪器的精度为 3%, 所以采用所给经验近似公式逼近 CO_2 红外气体分析仪的刻度曲线效果是比较好的。我们曾用 (22) 式去逼近 CO 和 CH_4 红外气体分析仪的刻度曲线, 也获得较好的结果。因此 (22) 式可以供红外气体分析仪的生产厂在批量生产中进行刻度校验时用作参考。

表 1

C	0	0.00010	0.00021	0.00032	0.00043	0.00054	0.00065
$i(\mu A)$	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
$i_{\text{计}}(\mu A)$	0	2.56	5.30	7.94	10.48	12.75	15.33
$\delta_i \%$	0	+2.4	+6.0	+5.9	+4.8	+3.6	+2.2

C	0.00077	0.00089	0.00101	0.00114	0.00128	0.00143
$i(\mu A)$	17.5	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0
$i_{\text{计}}(\mu A)$	17.83	20.25	22.57	24.99	27.49	30.05
$\delta_i \%$	+1.9	+1.2	+0.3	-0.03	-0.04	-0.17

$i(\mu A)$	42.5	45.0	47.5	50.0
C	0.00077	0.00248	0.00270	0.00300
$C_{\text{计}}$	0.00228	0.00249	0.00270	0.00293
δ_i	+0.87	+0.52	≈ 0	-2.4

表 2

$i(\mu A)$	0	2.5	5.0	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
C	0	0.00010	0.00021	0.00043	0.00054	0.00065	0.00077	0.00089
$C_{\text{计}}$	0	0.0000974	0.000198	0.000409	0.000520	0.000635	0.000754	0.000878
$\delta_c \%$	0	-2.6	-5.8	-4.9	-3.7	-2.4	-2.1	-1.4

$i(\mu A)$	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5	40.0
C	0.00101	0.00114	0.00128	0.00143	0.00158	0.00173	0.00190	0.00208
$C_{\text{计}}$	0.000100	0.00114	0.00128	0.00143	0.00158	0.00174	0.00191	0.00209
δ_i	-0.36	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	+0.65	+0.57	+0.48