

## 高温气体浓度光谱分析中的温度修正方法

程巴阳, 高闽光, 徐 亮, 冯明春, 张天舒, 刘建国, 刘文清

(中国科学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)

**摘 要:** 随着国内经济的高速发展, 环境空气质量日益恶化, 气体排放源监测成为环境科学领域中的一项重要研究工作。文中提出并实现了高温参考谱模型法和标气测定法, 对合成校准光谱进行了温度修正, 从而提高基于数值计算的非线性最小二乘算法在高温气体浓度反演时的精度。从实验测得的透射率光谱中反演了不同温度下标准气体 CO 的浓度。结果表明: 相对于未采取温度修正措施的校准谱获得的浓度反演结果, 精度有较大提高。文中的研究结果对于研究高温气体光谱特征、不断完善定量分析算法、准确监测非常温下气体排放浓度、红外制导等具有重要意义。

**关键词:** 大气光学; 光谱分析; 温度修正; 环境监测; 红外制导

**中图分类号:** O433.4   **文献标志码:** A   **文章编号:** 1007-2276(2013)02-0413-05

## Temperature correction method about spectrum analysis of high temperature gas concentration

Cheng Siyang, Gao Minguang, Xu Liang, Feng Mingchun, Zhang Tianshu, Liu Jianguo, Liu Wenqing

(Key Lab of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** With the rapid economic development, the ambient air quality has been on the slide. Gas emission sources monitoring was an important research in the field of environment science. The high temperature reference spectral line model method and standard gas measurement method were put forward and realized, by which the synthetic calibration spectrum was corrected and the high temperature gas concentration retrieval accuracy was improved based on the nonlinear least square algorithm of numerical calculation. The concentrations of the standard gas CO were inversed under different temperatures by the experiment measured transmittance spectra. As a result, the accuracy has been improved greatly, comparing to concentration inversion results with no temperature correction calibration spectrum. The results in the paper were important for high temperature gas spectral features, perfecting quantitative analysis algorithm, accurately monitoring gas emissions concentration not at the room temperature, infrared guidance and so on.

**Key words:** atmospheric optics; spectrum analysis; temperature correction; environmental monitoring; infrared guidance

收稿日期: 2012-06-05; 修订日期: 2012-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(40905011); 国家自然科学基金(41105022); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(Y022091131)

作者简介: 程巴阳(1985-), 男, 博士生, 主要从事光谱探测和光谱分析方面的研究。Email: sycheng@aiofm.ac.cn

导师简介: 高闽光(1962-), 男, 研究员, 博士生导师, 博士, 主要从事大气成分探测及光谱分析方面的研究。Email: mggao@aiofm.ac.cn

## 0 引言

随着国内经济高速发展,环境问题日益突出,环境污染呈现复杂的复合污染态势。火力发电厂、垃圾焚化炉等烟气排放是典型的点式污染源,是大气中重要气体污染物<sup>[1-2]</sup>(包括 CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>)的主要来源之一。烟气的主要分析方法有:非色散红外光谱法、紫外差分光谱法、化学发光分析法、傅里叶变换红外光谱法等。在这些方法中,傅里叶变换红外(FTIR)光谱法具有多组分污染物同时监测、灵敏度高、高温高湿强腐蚀性气体在线连续定量分析等优越性。近年来,对红外光谱的定量分析方法主要有:最小二乘法、偏最小二乘法、非线性最小二乘法<sup>[3-4]</sup>。1996年,DAVID W.T.GRIFFITH介绍了一种基于非线性最小二乘法的多层大气传输算法<sup>[5]</sup>。该算法利用 HITRAN 数据库,定量分析常温下傅里叶变换红外光谱,反演气体浓度,具有很高的精度。因而,研究高温气体的光谱特征、优化定量分析算法,对于准确反演非常温下气体浓度具有重要意义。

文中在 HITRAN 数据库提供的参数基础上,定量研究了一定温度区间内线强、线宽的温度修正。从实验上得到了温度变化时,线宽的变化规律,与理论计算上的变化规律进行了比较,两者是一致的。并且,利用非线性最小二乘算法从实验测得的透过率光谱中反演了标准气体 CO 的浓度。针对温度对气体浓度反演的影响,提出了高温参考谱模型法和标气测定法来提高反演精度。这对高温红外光谱特性、高温烟气排放监测、导弹探测<sup>[6]</sup>等研究都有重要意义。

## 1 理论

### 1.1 气体浓度反演定量算法

文中采用的算法是基于数值计算的非线性最小二乘方法。首先,逐线积分是逐条计入气体吸收谱线贡献的透过率精确计算模型<sup>[7]</sup>。对于给定的一种气体成分,某一确定波数上的透过率是邻近所有  $N$  条谱线的吸收效应叠加的结果。为了精确计算  $\Delta\nu$  波段范围内经过光程  $R$  后的气体平均透射率  $\tau$ ,可用数值积分的方法进行逐线积分。

$$\tau(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\Delta\nu} \left[ \exp \left[ - \sum_{i=1}^N \int_0^R \sigma_i(x, \nu) \rho(x) dx \right] \right] d\nu \quad (1)$$

式中:  $\sigma_i$  为第  $i$  条谱线在波数  $\nu$  处的分子吸收系数;

$\rho(x)$  为  $x$  处的吸收分子浓度;  $x$  为空间位置。由此得到单一组分、单层均匀介质的透过率。对于复杂组分,先逐一计算各种成分各自的透过率然后将它们叠加到一起。

其次,非线性最小二乘拟合是一个迭代过程<sup>[8]</sup>。由上述数值方法计算的校准透过率光谱与测量透过率光谱进行拟合,判断两者残差是否最小。如果残差没有达到最小,则改变初始浓度值并重复前一步的计算,直到得到使残差最小的一个浓度值。这是个通过使目标函数  $\chi^2(\alpha)$  最小化寻求最优浓度参数  $\alpha$  的过程。

$$\chi^2(\alpha) = \sum_{j=1}^N [\tau_j - \tau_{cal}(y_j, \alpha)]^2 \quad (2)$$

式中:  $\tau_j$  为测量透过率光谱;  $\tau_{cal}(y_j, \alpha)$  为计算透过率光谱;  $j$  对应于数字光谱  $\tau$  中的  $N$  个数据点; 参数  $\alpha$  包括各条谱线的位置、谱线强度  $S$  和展宽系数  $\gamma$ , 它们影响透过率  $\tau_{cal}(y_j, \alpha)$  的数值计算。

### 1.2 线强温度修正

在被广泛使用的 HITRAN<sup>[9]</sup> (High Resolution Transmission) 数据库中,吸收线强度(线强)均为温度  $T_{ref}=296\text{ K}$ 、气压  $P_{ref}=101\ 325\text{ Pa}$  下的参考值。根据量子力学,吸收线强度是温度的函数。在实际温度  $T$  下的气体分子线强有如下关系:

$$S_{m_l}(T) = S_{m_l}(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \frac{\exp(-c_2 E_{m_l}/T)}{\exp(-c_2 E_{m_l}/T_{ref})} \frac{[1 - \exp(-c_2 \nu_{m_l}/T)]}{[1 - \exp(-c_2 \nu_{m_l}/T_{ref})]} \quad (3)$$

式中:  $c_2$  为第二辐射常数 ( $hc/k=1.4388\text{ cm}\cdot\text{K}$ );  $\nu_{m_l}$  为吸收线的频率;  $T$  为吸收线的低态能量;  $T_{ref}$  为计算的温度;  $T_{ref}$  为参考温度(一般为常温  $296\text{ K}$ );  $Q(T)$  为总配分函数(包括振动和转动配分函数)。除总配分函数外的参数都可以从 HITRAN 数据库中直接获得,而总配分函数计算方法为:

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4)$$

系数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  采用非线性极小化算法<sup>[10]</sup>计算,这些系数对于不同分子、同一种分子的同位素、不同的温度区间都是不相同的。一般分成 3 个温度区间:(1)  $70\text{ K} < T < 500\text{ K}$ ; (2)  $500\text{ K} < T < 1500\text{ K}$ ; (3)  $1500\text{ K} < T < 3\ 005\text{ K}$ 。

同时, HITRAN 数据库已经提供了各类分子及其同位素的总配分函数在  $296\text{ K}$  的参考值  $Q(T_{ref})$ 。此次实验的温度范围为  $20\sim 251\text{ }^\circ\text{C}$ , 所以容易得到第一区间的总配分函数。

### 1.3 谱线展宽

温度不但影响谱线的线强也影响分子谱线的展宽。实际过程中,分子谱线的线型为 Voigt 线型,表现为 Lorentz 线型和 Gauss 线型综合作用。Voigt 线型线宽随温度的变化规律为<sup>[11]</sup>:

$$\delta v_v = \frac{1}{2} (1.0692\delta v_L + \sqrt{0.86639\delta v_L^2 + 4\delta v_D^2}) \quad (5)$$

式中:  $\delta v_L$  为 Lorentz 线宽;  $\delta v_D$  为 Doppler 展宽线宽。

对于 Lorentz 线型的线宽, HITRAN 提供了每一条谱线的自展宽和空气展宽数据, 相对于参考温度和压力下的参考值, 特定温度和压力下的吸收线线宽由下式修正:

$$\gamma(P, T) = \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^n \cdot [\gamma_{air}(P_{ref}, T_{ref}) \times (P - P_s) + \gamma_{self}(P_{ref}, T_{ref}) \times P_s] \quad (6)$$

式中:  $\gamma_{self}$  为吸收线的自展宽;  $\gamma_{air}$  为吸收线的空气展宽;  $n$  为空气展宽随温度变化的参数;  $P$  为压力;  $P_s$  为吸收气体所占的分压。

而对于 Doppler 展宽的 Gauss 线型线宽, 其半宽  $\alpha_D$  由温度  $T$  以及吸收线中心频率  $\nu_0$  决定:

$$\alpha_D = \nu_0 \left( \frac{2kT \ln 2}{Mc^2} \right)^{1/2} \quad (7)$$

式中:  $k$  为玻耳兹曼常数;  $M$  为分子量;  $c$  为光速。

根据公式(5)、(6)和(7)从理论上计算 CO 在 2 161.968 2  $\text{cm}^{-1}$  处单条谱线的 Lorentz 线型线宽、Gauss 线型线宽、Voigt 线型线宽随温度的变化规律分别如图 1 所示。

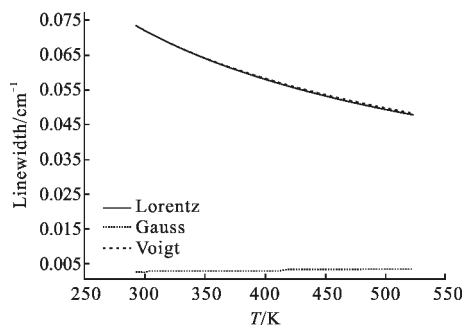


图 1 Lorentz 线型线宽、Gauss 线型线宽、Voigt 线型线宽随温度的理论变化规律

Fig.1 Theoretic variation of Lorentz, Gauss, Voigt linewidth at different temperatures

## 2 实验

### 2.1 实验装置

实验装置主要由 FTIR 光谱仪、气体吸收池、温

度控制系统、微机系统组成。光谱仪是德国 Bruker 仪器公司生产的 TENSOR 27 主动式傅里叶变换红外光谱仪, 光谱分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 液氮制冷型中红外 MCT 探测器, 增益设置为 A; 气体吸收池是多次反射式怀特池; 缠绕在怀特池外侧壁的绝缘加热层与 Eutech 仪器公司的温度控制器构成了温度控制系统。

主要仪器的连接如图 2 所示。

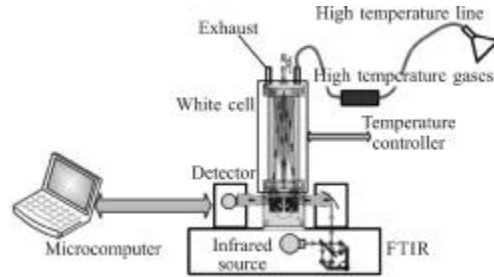


图 2 FTIR 测量系统原理图

Fig.2 Schematic diagram of FTIR measurement

实验中, 怀特池内冲入待测气体, 保持一个大气压不变; 总的光程长度为 8.26 m; 扫描次数为 16 次。当在温度控制器表盘上实时显示的气体温度达到设定温度值并且稳定时, 即可测量气体样品在 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内的红外吸收光谱。测量的红外吸收光谱由微机保存, 并作为定量分析的原始数据。

### 2.2 实验结果与讨论

按照图 2 搭建实验系统, 测量了标示浓度为  $51 \times 10^{-6}$  的 CO 标准气体在 20  $^{\circ}\text{C}$ 、52  $^{\circ}\text{C}$ 、103  $^{\circ}\text{C}$ 、154  $^{\circ}\text{C}$ 、205  $^{\circ}\text{C}$ 、251  $^{\circ}\text{C}$  温度下的透过率光谱曲线。在测量的透过率光谱、反演算法合成的校准光谱中, 随着温度的逐渐升高, 单峰谱线的线宽逐渐减小, 验证了温度对傅里叶变换红外光谱线宽的影响, 与图 1 中理论结果一致<sup>[12]</sup>。

根据理论部分介绍的反演算法, 在 2 115~2 255  $\text{cm}^{-1}$  光谱区间内反演了 CO 的浓度值。在常温下, 反演标示浓度为  $51 \times 10^{-6}$  的 CO 气体, 得到的浓度值为  $51.2 \times 10^{-6}$ , 拟合绝对误差为  $2.16 \times 10^{-6}$ , 相对误差为 4.2%, 可见反演算法在常温下具有很高的反演精度。但在我们实验的其他温度下, 随着温度升高, 浓度反演相对误差迅速增大。并且, 残差中具有与分析组分(这里是 CO)相同的结构形式, 不能通过增加拟合次数来消除这种结构。温度越高, 这种残差结构越明显。这种残差结构与浓度误差变化规律表明, 合成校准光谱的温度修正对于准确反演出气体浓度非常重要<sup>[12]</sup>。

为了提高反演精度,文中采用高温参考谱模型法和标气测定法获得更精确的校准谱。高温参考谱模型法指的是以标准光谱数据库为基础,建立一个数学模型,该模型包括测量条件下的温度、光程、压力,可能的气体种类等环境参数,以及分辨率,视场角和切趾函数等仪器参数,通过该模型模拟计算精确的校准谱。在非常温条件下,不同区间采用不同近似,分区间给出温度修正系数<sup>[13]</sup>。利用三次多项式模型与非线性极小化算法,得到更准确的配分函数。结合 Hitran 数据库,得到更精确的合成校准光谱,从而提高反演精度。在图 3 中,296 K 温度下 CO 分子积分线强从 HITRAN 数据库中获得,479 K 温度下 CO 分子积分线强是经过高温参考谱模型法得到。可见,温度升高,谱带展宽。图 4 为采用高温参考谱模型法温度修正 (fix-resulet) 和未采取温度修正 (nofix-result) 措施条件下,反演不同温度 CO 标气光谱获得的浓度结果。修正后浓度反演相对误差小于 5%,精度明显提高。

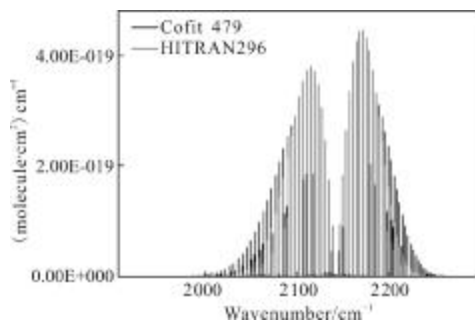


图 3 296 K、479 K 温度下 CO 分子积分线强

Fig.3 Integral line strength of CO molecule at the temperature

296 K and 479 K

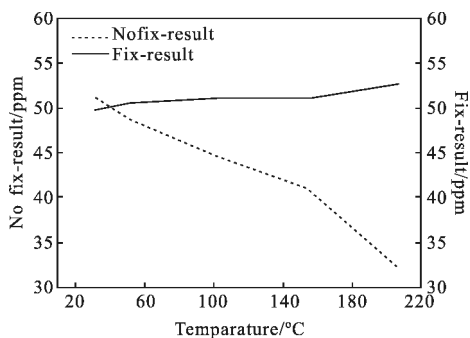


图 4 不同温度下 CO 标气光谱的浓度反演结果

Fig.4 Concentration inversion results of standard gas CO spectra at different temperature

标气测定法指的是将高精度的已知标准气体通入样品池,等间隔测量不同温度下的标气透过率,从而得到特定仪器参数(分辨率、光程等)和环境参数(温度、气压等)的标气吸光度。然后,使用线性梯度算法得到实际测量温度下气体的吸光度,作为校准谱进行浓度定量反演。

$$A=KCL=-\ln[I(\nu)I_0(\nu)] \quad (8)$$

图 5 为 428 K 温度下由标气测定法获得的 CO 吸光度光谱。

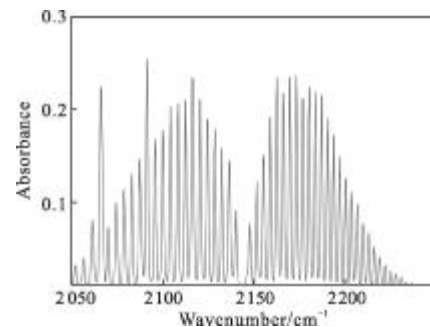


图 5 428 K 温度下 CO 吸光度光谱

Fig.5 Absorbance spectrum of CO at the temperature 428 K

图 6 为采用标气测定法温度修正 (Experiment-resulet) 和未采取温度修正 (Nofix-result) 措施条件下反演不同温度 CO 标气光谱获得的浓度结果。修正后浓度反演相对误差小于 10%,精度有所提高。在图 4 和图 6 中,可以清晰的看到,采用高温参考谱模型法和标气测定法均能提高高温气体浓度的反演精度。标气测定法温度修正中,测量不同温度下的气体吸光度,会引入测量误差等随机误差,从而导致采用

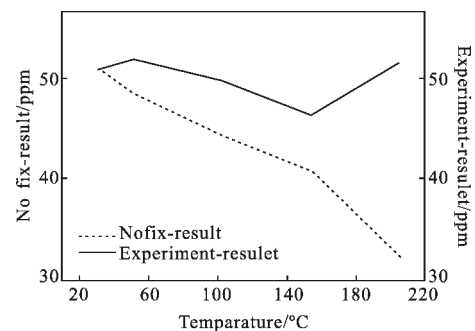


图 6 不同温度下 CO 标气光谱的浓度反演结果

Fig.6 Concentration inversion results of standard gas CO spectra at different temperature

温度修正后的气体浓度结果出现波动。高温参考谱模型法需要光谱线参数和温度修正系数等参数作为

基础,计算机数值运算就可以得到定量分析的校准光谱谱线。对于数据库中没有的物质成分,标气测定法可以先建立高温光谱数据库,但是,温度间隔有限和仪器线型差异等因素限制了精度。对于具体的高温应用,比如高温烟气浓度监测<sup>[14]</sup>、大气成分浓度垂直廓线<sup>[15]</sup>,需要具体分析选择其中一种合适的方法。

### 3 结论

文中介绍了基于数值计算的非线性最小二乘法反演红外光谱气体浓度的基本原理,以及温度对谱线展宽、谱线强度进而对浓度反演精度的影响。提出并实现了高温参考谱模型法和标气测定法,获得了一定温度下的校准谱,从而提高了浓度反演精度。从实验测得的透过率光谱中反演了不同温度下标准气体CO的浓度,相对于未采取温度修正措施的浓度反演结果,精度有较大提高,验证了温度修正方法的有效性。这是进一步深入研究高温气体光谱特征的基础,为实时在线监测分析烟囱气体排放、导弹尾焰测量等提供了分析手段。

#### 参考文献:

- [1] Xia Hua, Dong Fengzhong, Tu Guojie, et al. High sensitive detection of carbon monoxide based on novel multi-pass cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(9): 2596-2601. (in Chinese)  
夏滑,董凤忠,涂郭结,等.基于新型长光程多次反射池的CO高灵敏度检测[J].*光学学报*,2010,30(9):2596-2601.
- [2] Li'Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqing, et al. Monitoring of total emission volume from pollution sources based on passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(9): 1537-1542. (in Chinese)  
李昂,谢品华,刘文清,等.被动差分光学吸收光谱法监测污染源排放总量研究[J].*光学学报*,2007,27(9):1537-1542.
- [3] Yang Husheng, Griffiths Peter R, Tate J D. Comparison of partial least squares regression and multi-layer neural networks for quantification of nonlinear systems and application to gas phase Fourier transform infrared spectra [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 489(2): 125-136.
- [4] Devi V Malathy, Benner D Chris, H Smith Mary Ann. Multispectrum analysis of self- and nitrogen-broadening, pressure shifting and line mixing in the  $\nu_3$  parallel band of  $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2002, 73(6): 603-640.
- [5] David W T Griffith. Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FTIR spectra [J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(1): 59-70.
- [6] Geng Fan. Application expectation and analyses of optical spectrum recognition technology in infrared guidance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(5): 602-606. (in Chinese)
- [7] Zhang Hua, Shi Guangyu. A fast and efficient line-by-line calculation method for atmospheric absorption [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2000, 24(1): 111-121. (in Chinese)
- [8] Fang Jing, Liu Wenqing, Zhang Tianshu. A line-by-line trace gas absorption model and its application in FTIR gas detection[J]. *Infrared*, 2007, 28(8): 27-32. (in Chinese)
- [9] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, 96(2): 139-204.
- [10] Nelder J A, Mead R. A simplex method for function minimization[J]. *The Computer Journal*, 1965, 7(13): 308-313.
- [11] Lin Jieli, Huang Yiqing, Lu Hong. Determination of relative error of pressure-broadening linewidth for the experimentally indistinguishable overlapped spectral lines with Voigt profile [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(1): 128-132. (in Chinese)
- [12] Cheng Siyang, Zhang Tianshu, Gao Minguang, et al. Concentration inversion of high temperature air from FTIR spectra and analyzing residual error structure[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(1): 82-85. (in Chinese)
- [13] Gamache R R, Kennedy S, Hawkins R, et al. Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2000, 517-518: 407-425.
- [14] Sun Youwen, Liu Wenqing, Wang Shimei, et al. Non-dispersive infrared multi-component gas analysis system [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(4): 1062-1068. (in Chinese)
- [15] Yang Yue, Lei Wuhu. Laser detection of atmospheric composition changed by aerial target tail gas [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36: 427-429.