

单组分双分析通道红外气体检测方法研究*

孙友文 刘文清[†] 汪世美 黄书华 曾议 谢品华 陈军 王亚萍 司福祺

(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, 合肥 230031)

(2011年10月24日收到; 2011年10月24日收到修改稿)

基于单分析通道非分散红外 (non-dispersive infrared, NDIR) 气体分析技术, 提出一种单组分双分析通道气体检测方法. 根据 SO_2 的红外吸收特征, 采用逐线积分气体吸收模型和方法, 选择洛伦兹展宽线型并考虑温度和气压对积分线强、线型的影响, 确定了两个分析通道的滤波参数. 使用 $7.32 \mu\text{m}$ 和 $4 \mu\text{m}$ 波段分别反演小于等于 280 ppm 与大于 280 ppm 的 SO_2 浓度; 使用最小二乘法, 以三阶多项式为拟合模型, 获得了两个分析通道的定标曲线. 对系统的测量线性度、检测限和测量准确度进行了分析. 两个分析通道的联合可以实现约几 ppm 至 10000 ppm 的宽动态范围的 SO_2 测量, 且系统测量线性度大于 0.99 , 测量误差小于 5% . 既克服了 NDIR 气体分析技术检测灵敏度和宽动态测量范围不能同时兼顾的缺陷, 良好的系统测量线性度还为多组分气体分析的干扰修正提供了非常必要的前提条件.

关键词: 环境污染监测, 光学测量技术, 非分散红外, 气体分析

PACS: 07.88.+y, 42.87.-d, 07.07.Df, 33.20.Ea

1 引言

红外波段 ($1\text{--}10 \mu\text{m}$) 为分子振转光谱的基频吸收区, 很多气体在这一波段都存在指纹吸收带, 吸收强度约为其他吸收波段的 $10\text{--}10000$ 倍, 使红外技术成为气体分析领域备受青睐的分析手段之一^[1-3]. 非分散红外 (NDIR) 技术作为红外气体分析技术的一种, 仪器结构简单、使用寿命长、价格便宜、维护成本低、能非常方便地进行人机交互, 已广泛应用于燃烧、污染、医疗、汽车、化学、冶炼及其他领域^[4-7]. 近年来, NDIR 技术应用于工业污染源连续排放监测系统 (continuous emission monitoring system, CEMS) 多组分气体高精度宽动态范围检测的研究逐渐升温. Andre 等提出使用光谱相关法来修正 NDIR 气体分析中的外界气体干扰, 从理论上证明了 NDIR 高精度气体测量的可能性^[8]. Dirk 等假设每个分析通道的信号衰减为一

系列气体吸收的叠加, 通过求解由干扰系数表构成的干扰方程组, 修正了气体间的交叉干扰, 实现了 NDIR 多组分气体的同时分析^[9]. Heusinkveld 等^[10] 提出了环境大气中干扰水汽的修正方法, 用 NDIR 方法实现了环境大气中开放光路的 CO_2 高精度浓度相关测量. 然而, 这些干扰修正的前提是系统具有良好的测量线性度和 (或) 灵敏度.

由于生产、加工过程不同, 工业污染源的污染气体浓度相差巨大. 例如铜冶炼厂出铜期间的 SO_2 浓度只有约几十 ppm (10^{-6}), 甚至更少, 而铜冶炼期间未脱硫前的 SO_2 浓度可以达到上千 ppm , 甚至几千 ppm ^[11]. NDIR 分析技术虽然能够保证系统良好的测量线性度, 但无法同时兼顾测量灵敏度和宽动态测量范围. 要想高精度测量此类宽动态范围的气体浓度且不影响多组分气体分析的干扰修正, 传统的单分析通道测量技术已不能满足. 本文使用两个分析通道测量 SO_2 气体, 使用强吸收通道实现低浓度 SO_2 测量, 弱吸收通道实现高浓度 SO_2 测量,

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA063006)、国家自然科学基金 (批准号: 40805015) 和安徽省优秀青年科技基金 (批准号: 10040606Y28) 资助的课题.

[†] E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

在保证系统良好测量线性度的前提下,为测量灵敏度和宽动态测量范围找到了一个平衡点,为 NDIR 多组分气体高精度、宽动态范围测量提供了良好的前提条件,同时为其他气体(最常见的为 NO_2 , CO_2) 双分析通道测量提供了可借鉴的解决方案。

2 NDIR 气体分析原理

非分散红外法测量气体浓度的基理为朗伯比尔定律 (Lambert-Beer law)^[9,12],光信号经过样气吸收后,光强满足如下关系:

$$I_S = I_0 \exp(-\tau) = I_0 \exp(-\alpha CL), \quad (1)$$

$$\tau = \alpha CL = \ln \left(\frac{I_0}{I_S} \right), \quad (2)$$

(1) 式中, I_0 与 I_S 分别为入射光强和出射光强; α 为待测气体的吸收系数,单位为 cm^2/molec ,可通过数值积分得到; C (molec/cm^3) 为样品池中待测气体的浓度, L (cm) 为光信号在样品池内多次反射之后的实际吸收光程, τ 为待测气体的吸光度或称光学厚度,为无量纲量。 I_S , I_0 可由探测器得到, L 为固定值,所以获取气体的吸光度和吸收系数之后,即可反演气体的浓度。

然而,使用 NDIR 法分析气体浓度时,通常使用带通滤光片来选择用于浓度反演的光谱带宽 $\Delta\lambda$,且带宽一般较宽(几十至几百纳米)。考虑到滤光片在整个带宽内透过率的非均匀分布和截断,加之探测器的非均匀响应、分子吸收线的展宽效应、数值积分近似处理带来的误差、光源不稳定性、样品池或探测器温度漂移等因素的影响,通常会使吸收系数的理论计算值与实际值有一定偏差,使吸光度与气体浓度并非成线性关系,进而增大气体浓度的反演误差。

为了准确反演气体浓度,一般将气体吸光度看作一个整体,通过最小二乘法拟合出气体浓度与吸光度的函数关系式,即定标曲线。待气体吸光度确定之后,通过该函数即可反演气体的浓度。吸光度的计算过程中,通常引入一个参考滤波通道来消除系统漂移、硬件波动的影响。如此,(2) 式转化为^[13,14]

$$\tau = \alpha CL = \ln \left(\frac{I_T^0/I_{\text{ref}}^0}{I_T^S/I_{\text{ref}}^S} \right), \quad (3)$$

I_T^0 , I_T^S 分别表示目标滤波通道的入射光强和出射

光强, I_{ref}^0 , I_{ref}^S 分别表示参考滤波通道的入射光强和出射光强。

3 实验系统

实验所用 NDIR 气体分析装置如图 1 所示。实验装置主要包括红外辐射光源、滤光轮、多次反射池、探测器及相应数据分析系统。红外光源为加热至 1200 K (即 927 °C) 的镍铬合金丝,产生的光信号光谱范围覆盖 1—10 μm ,最大辐射波长约为 3.2 μm ;滤光轮上包括不同类型的滤光片以滤掉一定频带的光信号;同步电机控制滤光轮转动以达到光学滤波和调制光波的双重作用;光信号在多次反射池内三个球面镜 ($f = 396.5 \text{ mm}$) 之间多次反射以增加气体吸收光程(样品池长 60 cm,多次反射后的实际光程可达 12 m 左右);流量控制阀与抽气泵的联合作用将待测混合气体恒速地抽入样品池 (~1 L/s),以保证样品池内压力的稳定;为避免低温时水汽凝结或与可能存在的酸性气体发生化学反应,腐蚀样品池,降低测量准确度,加热模块与温度传感器使样品池内的温度稳定在 343 K (即 70 °C);电磁阀控制气路选择,仪器校准时,抽入样品池的为不同浓度的标准气体,浓度测量期间,抽入样品池的为未知浓度的样气;探测器为硒化铅探测器,其在 1—10 μm 的红外波段具有良好的响应特性。

实验装置的滤光轮上一共有 8 个滤光片小孔,通过添加或更换滤光片,可以测量工业污染源的 SO_2 , CO_2 , CO , NO , NO_2 , CH_4 , N_2O , HC , NH_3 , H_2S 等污染气体。这里只给出使用两个分析通道测量 SO_2 的例子。这样除了两个 SO_2 分析通道及一个用于系统漂移修正的参考滤波通道外,其他分析通道不予考虑。其他气体的分析或多组分气体同时分析及交叉干扰的修正方法见文献 [11—14]。

4 滤波参数选取

滤波参数选取前须对系统的测量范围做理论估算。尽管实际浓度反演时通常将吸光度看作一个整体,借助于定标曲线获取气体浓度,而并非用到吸收系数 α ,但 α 的计算对滤波参数选取前的测量范围估算具有非常重要的指导作用。假定系

统可以很好地分辨 5%—95%之间的信号衰减^[8,9], 即系统测量范围位于 $I_S = 0.05I_0 - 0.95I_0$ 之间, 利用 (2) 式转换为吸光度: τ 位于 0.05129

—2.9957 之间. 由于吸收光程 $L = 1200 \text{ cm}$, 所以只要计算出吸收系数 α , 即可理论推导出系统的测量范围.

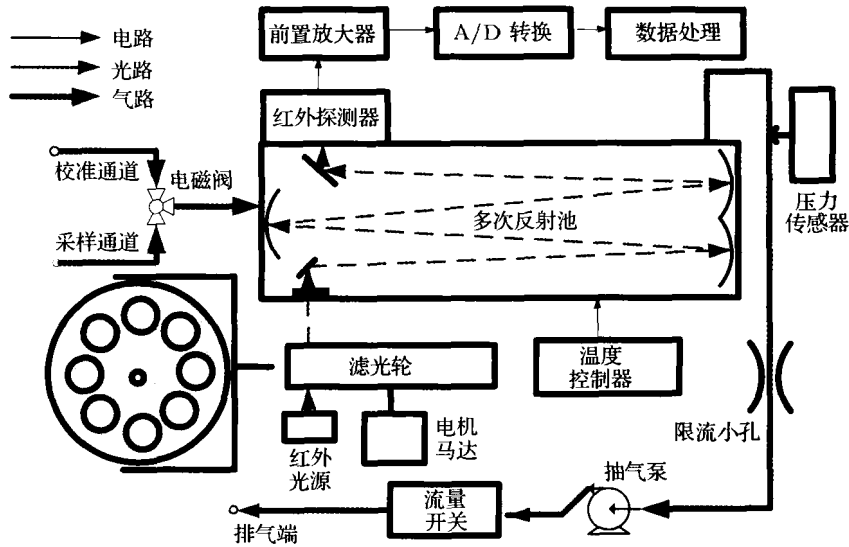


图 1 非分散红外气体分析装置

吸收系数 α 的计算与光谱带宽 $\Delta\lambda$ 内每条吸收谱线的吸收线强和吸收线型函数密切相关. 每条谱线的吸收线强 S 可由 HITRAN 数据库提供, 线型函数一般选择在 20 km 以下的低层大气中占主导作用的洛仑兹线型 $\sigma_L(\lambda)$ ^[15]:

$$\sigma_L(\lambda) = \frac{a_L}{\pi[(\lambda - \lambda_0)^2 + a_L^2]}, \quad (4)$$

a_L 为洛仑兹半宽, λ_0 为吸收线的中心波长. 温度升高时, 对吸收线强和谱线展宽都有影响, 而 HITRAN 数据库提供的绝大多数气体的线强参数均为温度 $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$, 气压 $P_{\text{ref}} = 101325 \text{ Pa}$ 时的参考值. 对于某一实际温度 T 时的线强和线宽可分别由以下公式修正^[16].

实际温度 T 时的线强修正:

$$S_{\eta\eta'}(T) = S_{\eta\eta'}(T_{\text{ref}}) \cdot \frac{Q_{\text{vib}}(T_{\text{ref}})Q_{\text{rot}}(T_{\text{ref}})}{Q_{\text{vib}}(T)Q_{\text{rot}}(T)} \times \frac{\exp(-c_2 E_{\eta}/T)}{\exp(-c_2 E_{\eta}/T_{\text{ref}})} \times \frac{[1 - \exp(-c_2 \lambda_{\eta\eta'}/T)]}{[1 - \exp(-c_2 \lambda_{\eta\eta'}/T_{\text{ref}})]}, \quad (5)$$

(5) 式中, C_2 表示第二辐射常数 ($hc/k = 1.4388 \text{ cm}\cdot\text{K}^{-1}$), $\lambda_{\eta\eta'}$ 表示吸收线的波长, E_{η} 为吸

收线的低能态值, T 和 T_{ref} 分别表示计算温度和参考温度 (一般取 296 K), $Q_{\text{vib}}(T)$ 和 $Q_{\text{rot}}(T)$ 分别为

$$Q_{\text{vib}}(T) = \prod_i [1 - \exp(-hw_i/KT)]^{-d_i}, \quad (6)$$

$$Q_{\text{rot}}(T) = Q_{\text{rot}}(T_{\text{ref}})(T/T_{\text{ref}})^n, \quad (7)$$

其中, w_i 是模式 i 的基频, d_i 是简并度, 指数因子 n 对于线性分子为 1, 非对称分子取 1.5. (5) 式中的其他参数都可从 HITRAN 数据库中直接得到^[16].

对于洛仑兹线型的展宽, 实际温度 T 和气压 P 时的线宽修正^[16]:

$$\gamma_L(P, T) = \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T}\right)^n \cdot [\gamma_{\text{air}}(P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) \times (P - P_s) + \gamma_{\text{self}}(P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) \times P_s], \quad (8)$$

(8) 式中, γ_{self} 表示吸收线的自展宽, γ_{air} 表示吸收线的空气展宽, n 表示空气展宽随温度变化的参数, P 与 P_s 分别表示为计算气压和吸收气体所占的分压. 以上参数均可从 HITRAN 数据库中直接得到.

图 2 为 HITRAN 数据库提供的 SO_2 在 2—10 μm 的红外吸收光谱. 从图中可以看出 SO_2 吸收线主要分布在 4, 7.3 及 8.5 μm 波段; 7.3 μm 波段的吸收线最强, 8.5 μm 波段其次, 4 μm 波段最弱, 量级分别为 10^{-20} , 10^{-21} , $10^{-22} \text{ (cm}^2/\text{molec.)}$. 为了使

系统能测量约几 ppm 至约 10000 ppm 宽动态范围的 SO₂ 浓度, 同时考虑光源的辐射强度分布, 我们选择 7.3 μm 波段反演低浓度的 SO₂, 4 μm 波段反演高浓度的 SO₂, 并采用 3.73 μm 波段作为参考通道. 当吸收波段选取后, 滤光片带宽的确定按如下方法实现.

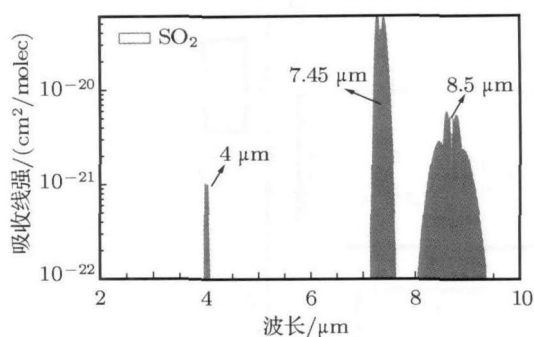


图2 SO₂ 2—10 μm 波段的红外吸收光谱图 (x-logy 形式)

1) 首先取较小带宽值 Δ, 温度取样品池温度 343 K, 气压取 1 个标准大气压, 谱线线型选择洛仑兹线型函数 σ_L(λ), 根据前面介绍的吸收线强和线型展宽修正公式, 采用 Sparks 等提出的气体吸收逐线积分计算方法^[17], 对 SO₂ 在三个滤波通道的吸收系数进行计算; 并根据计算出的吸收系数和前面给出的吸光度范围, 对各个滤波通道的测量范围进行估算, 如果系统测量范围合适, 波段确定, 如果不合适, 则以中心波长为对称, 两边分别增加微小步长 Δ' 继续计算, …… , 重复以上步骤直到找到最佳带宽.

2) 带宽确定需要考虑光源的辐射强度分布情况, 最大辐射波长附近的波段带宽要窄, 远离最大辐射波长的波段带宽要稍宽, 以确保“零气”背景下 (99.999% N₂) 各个滤波通道的信号强度大体一致, 方便后续数据采集和数据处理. 例如, 7.32 μm (SO₂(L)) 波段的滤光片带宽应大于 4 μm (SO₂(H)) 和 3.73 μm (Ref) 波段的带宽.

3) 保证参考滤波通道信号强度的情况下, 参考滤光片带宽越窄越好.

经多次计算后确定的各个滤光片的参数如表 1 所示. 相应的计算结果, 例如各个滤波通道的吸收系数、测量范围由表 2 给出. 从表 2 可以看出, SO₂ 在参考滤波通道内的吸收系数分别仅为 SO₂ (L) 和 SO₂ (H) 通道的 6.1×10⁻⁵ 和 2.76×10⁻³. SO₂ 在参考滤波通道的最低检测

限 (即响应值) 为 88270.9 ppm, 对于 10000 ppm 以下 SO₂ 吸收造成的信号衰减完全可以忽略. 如此, 任意时刻外界干扰造成的信号衰减 (如光源老化、电压波动、尘埃散射等) 幅度与两个目标气体分析通道相同, 可以很好地消除系统漂移. SO₂ 在 SO₂ (H) 分析通道的吸收系数为 SO₂ (L) 通道的 2.02%. 如果仅采用 SO₂ (L) 分析通道, 其最低检测限可以达到 5.37 ppm. 然而, 由于该通道内 SO₂ 的吸收系数较大, 其检测上限仅为 313.904 ppm, 该分析通道可以准确测量低浓度的 SO₂. 例如铜冶炼厂出铜期间的 SO₂ 浓度, 但对于较高浓度背景的 SO₂ (大于 350 ppm). 例如铜冶炼厂冶炼期间未脱硫前的 SO₂ 浓度, 该通道则无能为力. 同理, 如果仅采用 SO₂ (H) 分析通道, 其检测上限可以达到 14224.6 ppm. 然而, 由于该通道内 SO₂ 的吸收系数较小, 其最低检测限高达 243.56 ppm, 该分析通道可以准确测量高浓度的 SO₂, 对于 SO₂ 浓度小于 200 ppm 的情况, 该通道则无能为力. 如果同时联合两个分析通道, SO₂ (L) 分析通道负责低浓度的 SO₂ 测量, SO₂ (H) 通道负责高浓度的 SO₂ 测量, 并使 SO₂ (H) 通道的最低检测限 (243.56 ppm) 低于 SO₂ (L) 通道的最高检测限 (313.904 ppm), 那么系统即可准确测量约几 ppm 至 10000 ppm 宽动态范围的 SO₂ 浓度.

表 1 各个滤波通道的滤光片参数

滤波通道 (#)	#1	#2	#3
滤波片	Ref	SO ₂ (L)	SO ₂ (H)
中心波长/μm	3.73	7.32	4.00
峰值半高宽/μm	0.08	0.4	0.1
透过率/%	76	80	80

表 2 各个滤波通道的理论测量范围估算值

积分范围 /μm	吸收系数 /(cm²/molec)	最低检测限 /ppm	最高检测限 /ppm
参考 3.69—3.77	2.46113×10 ⁻²³	88270.9	5.15537×10 ⁶
SO ₂ (L) 7.12—7.52	4.04201×10 ⁻¹⁹	5.3747	313.904
SO ₂ (H) 3.95—4.05	8.91975×10 ⁻²¹	243.556	14224.6

5 实验与结果分析

5.1 定标曲线获取

电磁阀控制标准气流通道打开, 将不同浓度

的 SO₂ 气体抽入样品池, 分析仪稳定后, 数据分析系统分别记下不同浓度时 SO₂ (L) 和 SO₂ (H) 分析通道的探测电压并根据 (3) 式将其转换为吸光度. 采用最小二乘法, 以三阶多项式作为拟合模型, 对数据组 (τ_i^X, C_i) 进行数据处理 [18,19], 即可分别得到 SO₂ (L) 和 SO₂ (H) 分析通道的定标函数, 其中, $i = 1 \sim n$, C_i 为第 i 次通入样品池的 SO₂ 浓度, τ_i^X 为样品池通入 C_i 浓度的 SO₂ 时 X 分析通道的吸光度, $X = \text{SO}_2 \text{ (L) 或 SO}_2 \text{ (H)}$. 其中, SO₂ (L) 分析通道只处理浓度 ≤ 280 ppm 的数据组, SO₂ (H) 分析通道只处理浓度 ≥ 280 ppm 的数据组. 图 3(a) 和 (b) 分别为 SO₂ (L) 和 SO₂ (H) 分析通道的定标曲线, 它们定义了气体浓度与吸光度的对应关系, 是浓度反演的必要条件. 图 3 还给出了各条曲线的拟合参数. 从图中可以看出, 各条曲线的拟合相关系数 R 均大于 0.999, 其中 SO₂ (L) 分析通道的定标曲线为 $y = 5.40386 + 94.58219x + 44.59494x^2 + 11.43462x^3$; SO₂ (H) 分析通道的定标曲线为 $y = -109.98492 + 4402.11471x + 229.94456x^2 + 406.11472x^3$.

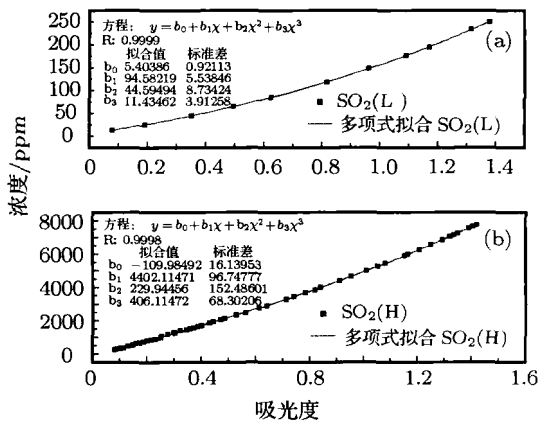


图 3 三阶多项式拟合获得的 SO₂ (L) 和 SO₂ (H) 分析通道的定标曲线 (a) SO₂ (L); (b) SO₂ (H)

采用 NDIR 技术分析气体浓度时, 定标曲线拟合模型最常见的有线性函数和多项式函数两种. 通常在分析仪的某一特定量程范围内, 系统的线性度较好, 定标曲线可以采用线性拟合. 而对于宽动态测量范围的分析仪而言, 为了更好地刻画系统的非线性效应, 通常采用多项式拟合, 且一般而言, 拟合阶数越高, 定标曲线越复杂, 精度越高 (R 越趋近于 1). Tan 等 [20] 设计的小型 NDIR 分析仪中的 CO₂ 和 CH₄ 均采用三阶多项式拟合, Li-cor 公司的 NDIR 分析仪 Li-7500 对于 CO₂ 采用五阶多

项式拟合, 而对于 H₂O 却采用三阶多项式拟合 [21]. 本文的 SO₂(L) 和 SO₂ (H) 分析通道均采用三阶多项式拟合, 拟合相关系数高, 拟合模型选择合理. 定标曲线获取时, SO₂ (L) 和 SO₂ (H) 分析通道之所以以 280 ppm 为界限, 原因在于在保证系统测量准确度的情况下, 尽量提高系统测量线性度 (详见 5.2), 280 ppm 为多次数据统计得出的一个理想值 [22,23].

5.2 系统线性度

为了研究系统的测量线性度, 采用最小二乘法对定标曲线拟合采用的数据组 (τ_i^X, C_i) 进行了数据处理 [18,19] (见 5.1), 分别得到了 SO₂ (L) 和 SO₂ (H) 分析通道的测量线性度. 图 4(a) 为考虑所有浓度情况下, SO₂(L) 分析通道浓度与吸光度的对应关系及线性拟合情况. 从图中可以明显看出 SO₂ (L) 通道的饱和吸收现象, 当样品池浓度约大于 1500 ppm 时, 无论浓度如何变化, 吸光度几乎为一常量, 线性拟合相关度 R 仅为 0.5276. 图 4(b) 为只考虑浓度 ≤ 280 ppm 情况下, SO₂ (L) 分析通道浓度与吸光度的对应关系及线性拟合情况. 从图中可以看出, 此时线性拟合相关度 R 可达 0.9903. 图 5(a) 和 (b) 分别为考虑所有浓度和只考虑浓度 ≥ 280 ppm 情况下, SO₂ (H) 分析通道浓度与吸光度的对应关系及线性拟合情况. 从图中可以看出, 尽管考虑所有浓度时, SO₂ (H) 通道不存在饱和吸收现象且测量线性度没有明显下降 (图 5(a) 和 (b) 分别为 0.9974 和 0.9977), 但由于该通道吸收能力较弱, 无法准确测量低浓度 (如 ≤ 280 ppm) 的 SO₂ 吸收, 即最低检测限偏高或检测灵敏度不高. 采用两个分析通道, SO₂ (L) 通道仅测量 ≤ 280 ppm 的 SO₂ 浓度, SO₂ (H) 通道仅测量 > 280 ppm 的 SO₂ 浓度, 系统既能克服饱和吸收对 SO₂ (L) 通道测量线性度和检测上限的影响, 又能弥补 SO₂ (H) 通道最低检测限偏高的缺陷. 这样, 系统既能拥有较低检测限, 又能拥有很宽的动态测量范围, 而且还能保证系统良好的测量线性度 (SO₂ (L) 和 SO₂ (H) 通道均大于 0.99). 良好的系统测量线性度为多组分气体分析的交叉干扰修正提供了非常必要的前提条件, 而交叉干扰修正的效果决定多组分气体分析的测量准确度 [8]. 简言之, 当我们所用实验装置进行多组分气体分析时, 采用以下方法来修正 SO₂ 对其他待测气体的干扰: 当 SO₂ 背景浓度低于 280 ppm 时,

使用 SO_2 (L) 通道的吸光度和干扰系数来修正; 否则, 使用 SO_2 (H) 通道来修正. 如此, 可充分利用两个分析通道良好的测量线性度, 提高交叉干扰修正的效果 [12,13].

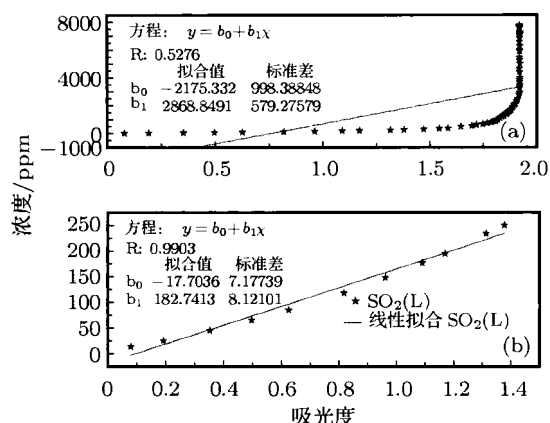


图4 SO_2 (L) 分析通道的测量线性度 (a) 考虑所有浓度情况; (b) 只考虑 ≤ 280 ppm 情况

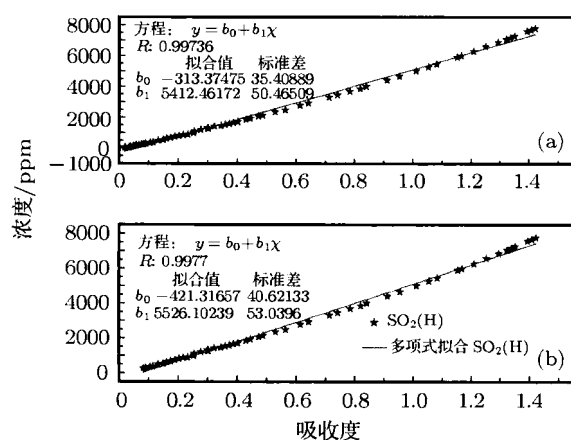


图5 SO_2 (H) 分析通道的测量线性度 (a) 考虑所有浓度情况; (b) 只考虑 ≥ 280 ppm 情况

5.3 系统检测限

系统最低检测限与探测器的响应能力、探测器噪声、电子学噪声、气体吸收参数等因素有关, 其具体值无法直接测量获得, 通常通过两种方法进行估算. 第一种方法为取“零气”背景下吸光度标准差的两倍代入定标曲线计算; 第二种方法与前面介绍的方法相同 (见第 4 节), 即假定某一比例的信号衰减为系统的最低分辨能力, 为了与前面进行比较, 这里也假设为 5%, 即吸光度值为 0.05129, 代入定标曲线计算. 两种方法的计算结果可能存在一定偏差, 但都能在一定程度

上反映系统性能. 这里给出两种方法的估算结果, 图 6 为系统采集的“零气”背景下 SO_2 (L) 和 SO_2 (H) 分析通道的吸光度变化情况, 持续采集时间超过 10 h, 统计结果如表 3 所示. 将各个分析通道的 2 倍标准差代入相应定标曲线, 可以得出 SO_2 (L) 通道的灵敏度为 5.54768 ppm, SO_2 (H) 通道的灵敏度为 102.14842 ppm. 而采用第二种方法可以得出 SO_2 (L) 通道的灵敏度为 10.37384 ppm, SO_2 (H) 通道的灵敏度为 116.45925 ppm. 同时, 为了便于比较, 我们假定 95% 的信号衰减 (即吸光度为 2.9957) 为系统的最高检测限, 还对两个分析通道的检测上限做了估算, 得出 SO_2 (L) 通道的检测上限为 997.23 ppm, SO_2 (H) 通道的检测上限为 26059.02 ppm. 从检测限的估算结果可以得出, SO_2 (L) 和 SO_2 (H) 通道的联合可以实现约几 ppm 至 10000 ppm 的宽动态范围的 SO_2 测量, 这与理论计算得出的结论符合良好.

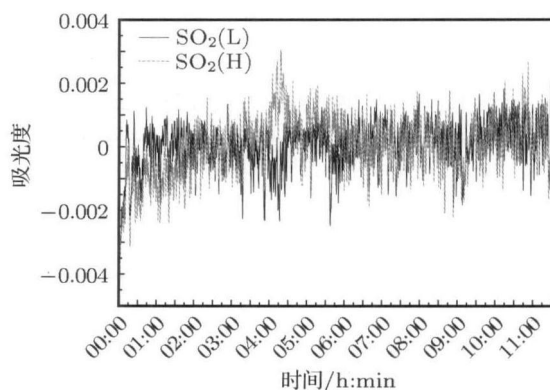


图6 N_2 背景下 SO_2 (L) 和 SO_2 (H) 分析通道的吸光度变化规律 采样时间超过 10 h

检测限估算值与理论计算值存在一定偏差 (见第 4 节). 误差可以从两方面分析: 第一, 理论计算本身存在误差, 例如数值积分近似处理带来的误差, 滤光片在整个带宽内透过率的非均匀分布和截断, 未考虑探测器的非均匀响应和仪器函数等; 第二, 实际测量时, 假定的信号衰减可能包含来自非气体吸收的成分, 例如光源供电电压波动、粒子散射、电子学器件零漂移、样品池和 (或) 温度漂移等导致的信号衰减. 另外, 需要指出的是, 尽管 SO_2 (L) 和 SO_2 (H) 通道实际的检测上限分别超过 280 ppm 和 10000 ppm, 但为了保证两个通道的测量线性度并考虑实际应用背景 (工业污染源的 SO_2 浓度排放一般不超过 10000 ppm), 两个通道的检测上限分别设定为 280 ppm 和 10000 ppm.

表3 图6数据的统计结果

	采样数/个	平均值	标准差	最大值	最小值
SO ₂ (L)	8275	-5.76798×10 ⁻⁷	7.59723×10 ⁻⁴	0.00209	-0.00324
SO ₂ (H)	8275	2.98175×10 ⁻⁶	8.90672×10 ⁻⁴	0.00306	-0.00397

5.4 系统准确度

分析仪进行实际浓度测量时, 首先对 SO₂ (L) 分析通道的吸光度进行判断, 如果 ≤ 1.5 则采用该通道反演气体浓度, 否则采用 SO₂ (H) 通道反演气体浓度. 系统具体浓度反演步骤如图 7 所示. 为了

检测系统的测量准确度, 系统校准完成后, 将不同浓度的标准 SO₂ 气体通入样品池进行浓度反演, 系统测量结果和反演误差如表 4 所示. 从表 4 中可以看出, 低浓度的反演误差一般都高于高浓度的反演误差, 但都小于 5%.

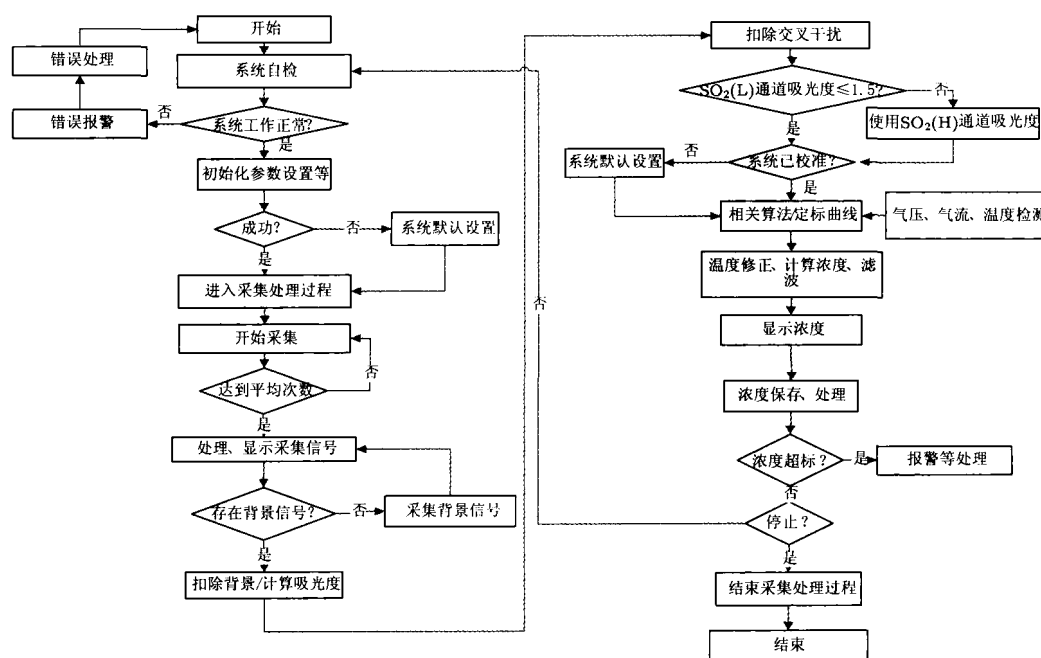


图7 分析系统 SO₂ 气体的具体反演步骤

表4 不同浓度的 SO₂ 测量结果对比

序号	标准值/ppm	测量值/ppm	测量偏差 ΔC/ppm	测量误差/%
0	0	2.1	2.1	/
1	43	41.2	1.8	4.1
2	118	113.5	4.5	3.8
3	177	171.2	6.2	3.4
4	234	242.1	8.1	3.42
5	343	333.8	11.8	3.2
6	849	861.5	12.5	1.41
7	1574	1530.7	44.7	3.0
8	3521	3560.6	39.6	1.1
9	6388	6450.9	62.9	1.0
10	8385	8300.4	85.4	1.01

6 结论

良好的测量线性度是 NDIR 多组分气体分析中交叉干扰修正的前提条件. 然而在工业污染区域, 由于生产、加工过程不同, 污染气体排放浓度相差很大, 在保证系统良好测量线性度的情况下, 通常无法同时兼顾系统检测灵敏度和宽动态测量范围. 本文提出了 NDIR 单组分双分析通道气体检测方法, 以 SO_2 为例, 使用较强吸收的 $7.32 \mu\text{m}$ 波段反演小于等于 280 ppm 的 SO_2 浓度, 使用较弱吸收

的 $4 \mu\text{m}$ 波段反演大于 280 ppm 的 SO_2 浓度. 两个分析通道的联合可以实现约几 ppm 至 10000 ppm 的宽动态范围的 SO_2 浓度测量, 且系统测量线性度大于 0.99 , 测量误差小于 5% . 既克服了 NDIR 检测灵敏度和宽动态测量范围不能同时兼顾的缺陷, 良好的系统测量线性度还为多组分气体分析的干扰修正提供了必要的前提条件. 此外, 该方法还为其他气体 (如 CO_2 和 NO_2) 高精度宽动态范围的测量提供了可借鉴的解决方案.

- [1] Shindell D T, Faluvegi G, Koch D M, Schmidt G A, Unger N, Bauer S E 2009 *Science* **326** 716
- [2] Krings T, Gerilowski K, Buchwitz M, Reuter M, Tretner A, Erzinger J, Heinze D, Burrows J P, Bovensmann H 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 2207
- [3] Kidd G 2002 *Spectrochimica Acta Part A* **58** 2373
- [4] Herget W F, Jahnke J A, Burch D E, Gryvnak D A 1976 *Appl. Opt.* **15** 1222
- [5] Goody R M 1968 *J. Opt. Soc. Am.* **58** 900
- [6] Lopez F, Frutos J D 1993 *Sensors and Actuators A: Physical* **37** 502
- [7] Harold S L, Satoru S, Louis J D, Alberto M G 1999 (US Patent) 5886348 [1999.03.23]
- [8] Andre G, Gerard F, Pierre C 1985 *Appl. Opt.* **24** 14
- [9] Dirk A, Gaston E M, Shrikrishna H N, Robert F M 2009 (US Patent) 12112 436 [2009.08.27]
- [10] Heusinkveld B G, Adrie F G J, Albert A M H 2008 *Agr. Forest Meteorol.* **148** 1563
- [11] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H 2011 *Infrared* **5** 32 (in Chinese) [孙友文, 刘文清, 汪世美, 黄书华 2011 红外 **5** 32]
- [12] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H 2011 *Spectrosc. Spect. Anal.* **10** 31 (in Chinese) [孙友文, 刘文清, 汪世美, 黄书华 2011 光谱学与光谱分析 **10** 31]
- [13] Sun Y W, Liu W Q, Zeng Y, Wang S M, Huang S H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 28
- [14] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H, Yu X M 2011 *Chin. Opt. Lett.* **3** 9
- [15] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* **96** 139
- [16] Burch D E, Singleton E B, Williams D 1962 *Appl. Opt.* **1** 359
- [17] Sparks L 1997 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* **53** 633
- [18] York D 1968 *Earth Planet. Sci. Lett.* **5** 320
- [19] Marcel M, Andreas D Z 1990 *Anal. Chem.* **62** 2220
- [20] Tan Q L, Zhang W D, Xue C Y, Xiong J J 2008 *Opt. Laser Technol.* **40** 703
- [21] David L, Li-7500 $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ Analyzer Instruction Manual, D 2004 http://www.licor.com/env/products/eddy_corariance/LI-7500A [2011. 9. 12]
- [22] Zhang S N, Luo Z Y, Shen W D, Liu X, Zhang Y G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 14221 (in Chinese) [张淑娜, 罗震岳, 沈伟东, 刘旭, 章岳光 2011 物理学报 **60** 14221]
- [23] Hao N, Zhou B, Chen L M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1529 (in Chinese) [郝楠, 周斌, 陈立民 2006 物理学报 **55** 1529]

Measurement of a gas using none dispersive infrared technique with two analysis channels*

Sun You-Wen Liu Wen-Qing[†] Wang Shi-Mei Huang Shu-Hua Zeng Yi
Xie Pin-Hua Chen Jun Wang Ya-Ping Si Fu-Qi

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 24 October 2011; revised manuscript received 26 December 2011)

Abstract

In this paper, we propose a method of measuring a gas by using non-dispersive infrared (NDIR) technique with two analysis channels. The filter parameters of the two analysis channels are calculated by line-by-line integral of the selected absorption spectrum of SO₂. The influences of temperature and air pressure on strengths and Lorentzian shape functions are considered accurately in the calculation. The absorption wavelengths at 7.32 μm and 4.0 μm are chosen to detect the SO₂ whose concentrations are ≤ 280 ppm and > 280 ppm, respectively. The calibration curves of the two analysis channels are obtained by least-squares fitting two 3-order polynomials. The linearity, the sensitivity and the accuracy of the analysis system are analyzed. SO₂ concentration with a large range from ~ 5 ppm to 10000 ppm can be retrieved with the measurement linearity > 0.99 and measurement error < 5%. The reasonable tradeoff is made to optimize both sensitivity and measurement range jointly. A fair balance between measurement sensitivity and large span range is obtained. Furthermore, sufficiently good measurement linearity makes cross-interference correction possible in the NDIR multi-gas analyzer.

Keywords: environmental pollution measurements, infrared technology, NDIR, gas analysis

PACS: 07.88.+y, 42.87.-d, 07.07.Df, 33.20.Ea

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA063006), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40805015), and Excellent Youth Scientific Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 10040606Y28).

[†] E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn