

文章编号: 1002-1582(2006)05-0717-03

# 可调谐二极管吸收光谱痕量气体浓度算法的研究\*

王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 阚瑞锋, 王铁栋, 王敏, 刘建国, 董凤忠

(中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

**摘 要:** 基于可调谐二极管激光吸收光谱学的大气痕量气体在线监测分析仪具有高灵敏、快速响应和高选择性的特点。分析了可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)二次谐波信号的特征,以高浓度谐波信号作为标准,采用线性最小二乘拟合的方法对谐波信号进行数值拟合,高精度的反演出了痕量气体浓度值。并对标准信号和检测信号之间的相关系数和浓度反演规律进行了研究。以甲烷气体的测量信号和浓度反演为例,验证了算法。

**关键词:** 可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS); 数字信号处理; 最小二乘拟合

**中图分类号:** TN2      **文献标识码:** A

## Study on the arithmetic of trace gas concentration based on tunable diode absorption spectroscopy

WANG Xiao-mei, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing, KAN Rui-feng  
WANG Tie-dong, WANG Min, LIU Jian-guo, DONG Feng-zhong

(Key Lab. of Environmental Optics &amp; Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Gas analyzers based on tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS) is provide with high sensitivity, fast response and highly specific in situ measurement of atmospheric trace gases. Characteristics of the second harmonic signal with TDLAS were analyzed. A method of the linear least-squares fitting used to deal with second harmonic signal of the measured trace gas based on the signal of high concentration was presented. The concentrations of trace gases were obtained with highly precision. The relationship between concentrations and the correlation coefficient was studied. Some measurements of methane were presented and discussed.

**Key words:** tunable diode-laser absorption spectroscopy(TDLAS); digital signal processing; linear least-squares fitting

## 0 引 言

可调谐二极管吸收光谱技术与长光程吸收池相结合构成的痕量气体检测系统具有高灵敏、高精度、反应快等优点,在大气痕量气体检测、工业过程控制、污染源排放检测等方面得到了广泛地应用<sup>[1-5]</sup>。对大多数痕量气体分子,其检测限一般都可达到 ppb 量级,甚至 ppt 量级。

研究表明<sup>[6]</sup>,在相同的调制条件下,气体吸收光谱二次谐波信号的幅度是与浓度直接成正比关系的。因此,可以根据检测到的光谱信号来反演气体的浓度。在反演前,必须找到一个标准,一般是浓度( $C_0$ )比较高的同种气体,得到其二次谐波信号的幅度  $V_0$ ,然后进行实际的测量,得到待测气体的二次谐波信号幅度  $V$ ,这样待测浓度  $C$  就可以通过简单的计算  $C = C_0 \times V/V_0$  求得。

然而激光器噪声、电子学噪声以及光学噪声的存在使得输出谐波信号的形状在弱吸收信号时受到

很大的影响,对二次谐波检测技术而言,会导致实际测量得到的二次谐波信号出现偏差,尤其是待测气体浓度比较低的时候。虽然通过扣除背景的方法,可以有效降低固定光学噪声的影响,但是由于系统的不稳定以及某些噪声因素随时间而变化,使得背景光谱总是会发生微小改变。所以,从测量光谱信号中扣除背景光谱成分,并不能完全消除噪声带来的干扰。因此利用二次谐波信号的幅度直接进行浓度反演会带来一定的误差,表现为在测量中气体浓度值的起伏变化。为了降低各种噪声对测量信号的影响,提高检测的精度,除了采用不同检测方法和仔细调整光路降低系统原理性误差外,对采集到的谐波信号应用数字信号处理方法进行处理,充分利用谐波信号的形状特征,采用波形拟合的方法,是降低噪声提高检测精度的有效方法。

本文分析了 TDLAS 谐波信号的特征,建立了谐波信号的数学模型,利用较高浓度气体的二次谐波信号作为标准曲线,对待测气体的谐波光谱信号

\* 收稿日期: 2005-08-08; 收到修改稿日期: 2005-09-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10274080)

作者简介: 王晓梅(1980-),女,安徽省人,中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生,从事 TDLAS 痕量气体监测数据处理。

E-mail: xmwang@aiofm.ac.cn

进行了最小二乘拟合,并研究了相关系数和气体浓度的规律。不仅高精度的反演出了痕量气体浓度值,而且给出了结果的置信度。我们在文中还对大气甲烷信号的测量和浓度反演为例,验证了算法。

### 1 TDLAS 实验系统及原理概述

TDLAS 测量痕量气体浓度基于对气体分子吸收线的探测,主要用于对痕量气体进行高灵敏度的探测,实验设备的基本结构如图 1 所示。

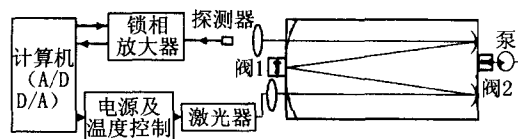


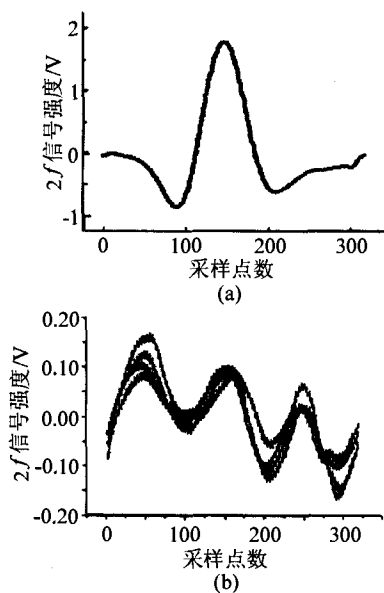
图 1 TDLAS 系统原理图

系统采用可调谐二极管激光器与长光程多次吸收池相结合的技术,通过痕量气体在特征吸收区吸收谱线的二次谐波来检测它在大气中的含量。如图 1 所示,二极管激光器的电源部分由计算机 D/A 卡提供的锯齿波波长扫描信号和叠加在上面的正弦信号组成,激光器输出的激光波长随锯齿波改变,波长扫描过痕量气体分子的吸收峰。激光器发出强度为  $I_0(\lambda)$  的平行光,通过多次吸收池进行多次反射后,依据 Beer-Lambert 定律,输出光强  $I(\lambda)$  为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot R^n \cdot \exp[\alpha(\lambda) \cdot C \cdot L] \quad (1)$$

式中  $R$  为多次反射池反射面的反射率;  $n$  为反射次数;  $\alpha(\lambda)$  表示分子在波长  $\lambda$  处的吸收截面;  $C$  为分子数浓度;  $L$  为经过多次反射后的总光程。

出射激光由透镜聚焦到探测器的光敏面上,通过锁相放大器对信号进行相敏检波,再由数据采集卡对锁相放大器输出的二次谐波(2f)信号进行 A/D 转换,得到气体吸收谱线的 2f 信号。然后在计算机中根据标准浓度的气体谱线进行数据处理,得到痕量气体的浓度。



### 2 信号特征分析

由于在实际的测量中, TDLAS 系统存在无法完全消除的电子学及 AD 转换等各种噪声,它们表现为随时间变化的背景,对测量精度有很大影响,尤其在待测气体浓度比较低的时候。为对气体进行定量检测,进行实际测量之前首先采集已知浓度的标准谱。图 2 是我们采用图 1 所示装置探测大气甲烷得到的信号,其中(a)为含  $5.92 \times 10^{-6}$  甲烷的标定气体的 2f 信号(已扣除背景); (b)为对四种混合气体中的甲烷进行探测时得到的背景信号(作为样气的混合气体通过在空气中加入氮气得到)。

由图 2 可以看出,由于 TDLAS 系统中各种噪声的干扰,出现了如图 2(b)所示的背景信号,它们随时间不断变化,最终表现为浓度的短期变化,将会降低对实际测量信号进行浓度定量反演的精度。

### 3 浓度的高精度定量反演

由以上分析可知,为了得到高精度的反演浓度,必须通过数字信号处理,从测得的实际信号中提取有用的信息。下面采取最小二乘拟合的处理方法对测得的数字信号进行处理。最小二乘拟合对包括负向的峰的整体光谱特征进行拟合,而不是只对吸收峰进行拟合,以提高反演的精度<sup>[7]</sup>。基于最小二乘法<sup>[8]</sup>的最小二乘拟合方案的算法如图 3 所示。

把检测谱线中设定窗口内的吸收线特征作为样本(Y),在一定的范围内,测量谱(Y)与标准谱(X)为线性关系

$$Y_i = a + bX_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

式中  $X$  和  $Y$  分别是窗口内包含的所有吸收特征,包括两侧下凹的部分和基线;  $i$  为采样点数;  $a$  代表基线偏移,与幅值拟合无关;回归系数  $b$  为幅值比例因子。依

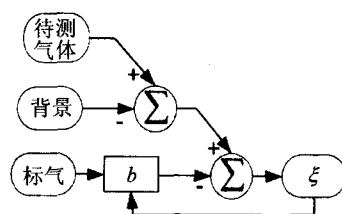


图 3 TDLAS 探测后信号处理的最小二乘拟合设计

据最小二乘法,令绝对误差平方和  $\xi$  最小,即

$$\xi = \sum_{n=1}^N \{(y_i - (a + bx_i))\}^2 \rightarrow \text{Min} \quad (3)$$

根据微积分中求极值的方法,  $a, b$  应满足下列方程

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial a} &= -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) = 0 \\ \frac{\partial \xi}{\partial b} &= -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) x_i = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

上式等价于

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n y_i - na - b \sum_{i=1}^n x_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i - a \sum_{i=1}^n x_i - b \sum_{i=1}^n x_i^2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

解此方程,得回归系数  $b$  可由下确定

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} (\sum_{i=1}^N x_i) (\sum_{i=1}^N y_i)}{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} (\sum_{i=1}^N x_i)^2} \quad (6)$$

已知标准谱  $X$  对应的浓度为  $C_0$ , 则待测气体的反演浓度为

$$C = bC_0 \quad (7)$$

用以上所述的最小二乘拟合方法对相应于图2所示的四次测量信号进行处理,结果如图4所示,其中(a)是相应于(b)的四次测量得到的实际的  $2f$  信号;(b)是对(a)进行最小二乘拟合的结果。

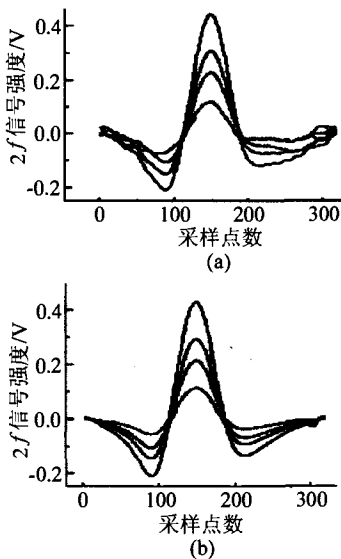


图4 (a)相应于图2(b)的四次测量得到的实际的  $2f$  信号;(b)是对(a)进行最小二乘拟合的结果

由图4可见,未进行处理的实测  $2f$  信号幅度出现了波动,这些波动来自各种噪声,经最小二乘拟合后信号变得平滑,明显降低了各种噪声对待测气体  $2f$  信号的干扰。所以采用拟合后的数据将得到高精度的浓度定量反演。

采用上述公式(4)对四组实测数据进行最小二乘拟合之后,由式(5)得到四种待测气体中甲烷(相应于图4中各谱线,强度由高到低)的反演浓度分别为:  $1492 \times 10^{-9}$ 、 $1027 \times 10^{-9}$ 、 $752 \times 10^{-9}$ 、 $397 \times 10^{-9}$ 。

另外,为了反映标准谱  $X_i$  与实测谱线  $Y_i$  之间线性关系的密切程度,引入相关系数  $r_{xy}$ <sup>[8]</sup>

$$r_{(x,y)} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} (\sum_{i=1}^N x_i) (\sum_{i=1}^N y_i)}{\sqrt{[\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} (\sum_{i=1}^N x_i)^2] \cdot [\sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{1}{N} (\sum_{i=1}^N y_i)^2]}} \quad (8)$$

$|r_{xy}|$  愈接近1,则相关性愈大。表1<sup>[7]</sup>给出了相关系数的临界值(与观测次数与所给信度  $\alpha$  有关),当  $|r_{xy}|$  大于表中相应的值,所配的直线才有意义。否则,已经没有明显的线性关系,据此反演的浓度值也就不可信了。

表1 不同测量次数  $n$  和信度  $\alpha$  条件下最小二乘拟合相关系数的临界值

| $n-2$ | $\alpha=5\%$ | $\alpha=1\%$ | $n-2$ | $\alpha=5\%$ | $\alpha=1\%$ | $n-2$ | $\alpha=5\%$ | $\alpha=1\%$ |
|-------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|
| 1     | 0.997        | 1.000        | 16    | 0.468        | 0.590        | 35    | 0.325        | 0.418        |
| 2     | 0.950        | 0.990        | 17    | 0.456        | 0.575        | 40    | 0.304        | 0.393        |
| 3     | 0.878        | 0.959        | 18    | 0.444        | 0.561        | 45    | 0.288        | 0.372        |
| 4     | 0.811        | 0.917        | 19    | 0.433        | 0.549        | 50    | 0.273        | 0.354        |
| 5     | 0.754        | 0.874        | 20    | 0.423        | 0.537        | 60    | 0.250        | 0.325        |
| 6     | 0.707        | 0.834        | 21    | 0.413        | 0.526        | 70    | 0.232        | 0.302        |
| 7     | 0.666        | 0.798        | 22    | 0.404        | 0.515        | 80    | 0.217        | 0.283        |
| 8     | 0.632        | 0.765        | 23    | 0.396        | 0.505        | 90    | 0.205        | 0.267        |
| 9     | 0.602        | 0.735        | 24    | 0.388        | 0.496        | 100   | 0.195        | 0.254        |
| 10    | 0.576        | 0.708        | 25    | 0.381        | 0.487        | 125   | 0.174        | 0.228        |
| 11    | 0.553        | 0.684        | 26    | 0.374        | 0.478        | 150   | 0.159        | 0.208        |
| 12    | 0.532        | 0.661        | 27    | 0.367        | 0.470        | 200   | 0.138        | 0.181        |
| 13    | 0.514        | 0.641        | 28    | 0.361        | 0.463        | 300   | 0.113        | 0.148        |
| 14    | 0.497        | 0.623        | 29    | 0.355        | 0.456        | 400   | 0.098        | 0.128        |
| 15    | 0.482        | 0.606        | 30    | 0.349        | 0.449        | 1000  | 0.062        | 0.081        |

在对四种气体的测量过程中,都对锁相放大器输出的信号进行了30次平均,即  $n$  取30。

由式(6)可计算出图4(a)与图4(b)中各谱线(强度由高到低)的相关系数,把四种气体相应的浓度值与相关系数列于表2中。

表2 甲烷浓度与相应相关系数

| 甲烷浓度( $1 \times 10^{-9}$ ) | 1492    | 1027    | 752     | 397     |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 相关系数( $r_{xy}$ )           | 0.99972 | 0.99850 | 0.99613 | 0.98473 |

由表1可知,对于  $n = 30$ , 相关系数的临界值为  $0.361$  ( $\alpha = 5\%$ ) 和  $0.463$  ( $\alpha = 1\%$ ),也就是说,此时的相关系数如果小于此临界值计算的浓度则已经不可信。而由表2可见,所做测量的相关系数远远大于此临界值,所以采用最小二乘拟合是有效的,可以得到高精度的浓度定量反演值。

值得注意的是,表1提供了一个参考依据,可以据此判断在什么情况下采用最小二乘拟合才可以得到高精度的浓度定量反演值。

## 4 结论

TDLAS对大气痕量气体进行高灵敏探测时,对各种噪声十分敏感。在一定的范围内,采用最小二乘拟合的数据处理方法对探测后的数字化信号进行处理,可以有效降低由电子学、AD转换等噪声带来的短期浓度变化的影响,达到高精度的浓度定量反演。

### 参考文献:

[1] Wienhold F G, Fischer H, Hoor P, et al. TRISTAR a tracer in situ TDLAS for atmospheric research[J]. Applied Physics B, 1998, 67:411—417. (下转第722页)

区域,而其中的域值分割又是一种最常见,最直接的检测区域分割方法。从图 4 中,可以注意到,由于地面背景多为石头、山脉等物,虽然有部分灰度突变强烈的点被检测了出来,但同目标相比较,它们显然具有分散和强度较弱等特点。因此考虑采用与目标大小相近的模板对边缘图像进行处理,并对处理后的图像进行域值分割,从而进一步的提取目标,去除干扰,提高目标的单帧检测概率。具体算法的实现如下:

Step1:根据图像中目标的大小,选择  $M \times N$  的模板。在对本文中的图像进行处理时,采用  $25 \times 25$  像素的模板;

Step2:将模板在边缘图像进行滑动,当模板内图像灰度的和大于域值  $T$  时,则认为该区域的中心点为潜在的目标中心点,将其设为 1。其中  $T = \lambda \times M \times N$ ,  $\lambda$  为加权系数,即根据不同大小的模板选取不同的域值。图 5 就是通过上述方法对边缘图像进行处理的结果。

从图中可以很明显的看出,大部分的干扰已经被去除,目标坦克的大概位置也被检测出来,从而大大提高了单帧的检测概率,降低了跟踪识别阶段需要处理的数据量,便于系统的实时实现。

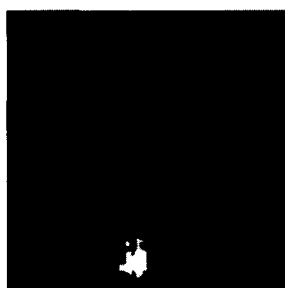
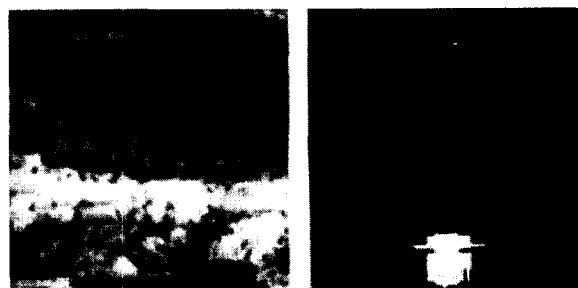


图 5 处理后的图像

## 4 结论

通过上述对地面坦克目标红外图像的处理,我们很容易看出,与传统的图像边缘检测算法相比,小波检测算法能有效的抑制噪声的干扰,同时利用地面背景红外图像的特点,进行目标的分割处理,可以快速的检测出目标坦克的大致位置。而且应用该算法对另外几幅图像进行处理,也取得了令人满意的结果。如图 6 所示。



(a) 原始图像

(b) 处理后的图像



(c) 原始图像

(d) 处理后的图像

图 6

但同时需要指出的是,本算法对于没有房屋、树木等大物体背景的红外图像可以以很高的检测概率在单帧图像中检测出目标,但对于背景中有大型物体的红外图像,按照此方法很可能将房屋、树木等背景检测出来,作为潜在的目标。而且对单帧图像的处理,只能检测出目标的大致位置,并无法精确的定位。这就需要根据多帧图像的信息来进一步处理,剔除背景,准确的定位目标。

## 参考文献:

- [1] 王勇. 基于 TMS320C6201 DSP 的红外图像跟踪信号处理器研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2002.
- [2] 阮秋琦. 数字图像处理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2001.
- [3] Mallat S. A wavelet tour of signal processing[M]. Beijing: China Machine Press, 2003.
- [4] 李宏贵, 李兴国, 罗正发. 基于小波变换的红外图像多尺度边缘检测[J]. 红外技术, 1998, 20(6): 39—41.
- [5] Mallat S, Hwang W L. Singularity detection and processing with wavelet[J]. IEEE Trans on Information theory, 1992, 38: 617—634.

(上接第 719 页)

- [2] Nadezhinskii A, Berezin A, Chernin S, et al. High sensitivity methane analyzer based on tuned near infrared diode laser[J]. Spectrochimica Acta Part A, 1999, 55: 2083—2089.
- [3] Anatoliy A, Kosterev, Alexander L, et al. Cavity ringdown spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser[J]. Applied optics, 2001, 40: 5522—5529.
- [4] Anatoliy A, Kosterev, Frank K, et al. Thermoelectrically cooled quantum-cascade-laser-based sensor for the continuous monitoring of ambient atmospheric carbon monoxide[J]. Applied optics, 2002, 41: 1169—1173.
- [5] Rocco A, De Natale D, De Natale P, et al. A diode-laser-based

spectrometer for in-situ measurements of volcanic gases[J]. Applied Physics B, 2004, 78: 235—240.

- [6] Tu X H, Liu W Q, Wang S M, et al. Remote sensing of the concentration of CO<sub>2</sub> based on the tunable diode laser absorption spectroscopy technology[A]. The first international seminar about environmental remote sensing application technology theme collection [C]. Kunming, 2003. 245—249.
- [7] Roller C, Namjou K, James D, et al. Nitric oxide breath testing by tunable-diode laser absorption spectroscopy: application in monitoring respiratory inflammation[J]. Applied optics, 2002, 41: 6018—6029.
- [8] 《数学手册》编写组. 数学手册[M]. 北京: 高等教育出版社, 1979. 836—837.