

## 逐线积分气体吸收模型及其在 NDIR 气体检测中的应用

方静, 刘文清, 张天舒

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 232031

**摘要** 介绍了一种精确的逐线积分痕量气体吸收模型, 模型适用于中红外波段大气环境中痕量气体、污染气体检测的理论研究和工程应用。首先介绍了气体辐射特性的理论计算方法和现有逐线积分大气模型, 比较了各自的优劣性, 其次详述了逐线积分计算的理论: 吸收系数是温度、波长、气体浓度和相关吸收线参数的函数, 单条谱线的平均吸收系数是积分线强与谱线线型的卷积, 在不同的大气条件下选择不同的线型。最后, 详细描述了模型的算法细节, 并给出了模型计算的结果与傅里叶变换光谱仪实测数据的对比, 举例介绍了吸收模型在 NDIR 气体探测技术中的实际应用, 并使用该模型模拟了 NDIR 探测器两个通道的信号强度随尾气中  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  浓度变化的关系, 通过计算确定了 NDIR 探测器合适的工作范围。所述模型利用 HITRAN 光谱数据库, 考虑了展宽、线翼截断、温度修正、光谱分辨率变化等情况, 可以有效的模拟大气环境中多种气体的红外吸收特征。

**关键词** 逐线积分; 非分散红外; 气体检测**中图分类号**: O657.3**文献标识码**: A**文章编号**: 1000-0593(2008)06-1269-04

## 引言

痕量气体辐射特性的理论计算, 需要对波数(频率)进行积分, 主要有两种方法: 谱带模型法和逐线积分法<sup>[1]</sup>。谱带模型法计算相对简单, 但每一种模型只适用一种气体, 且对大多数带模型, 光谱分辨率不高。逐线积分是一种精确的谱线计算方法, 它需要大量的谱线参数数据。各种气体的吸收线参数可由基本量子力学理论计算出来, 而他们的实验室资料, 对有限数量的谱区间隔也有据可查, AFCRL 组织编辑了高分辨率大气吸收线参数数据库, 最终形成了包含  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  在内的 39 种重要的气体分子的吸收线参数数据库(HITRAN Database)<sup>[2]</sup>。基于 HITRAN 谱线参数, 人们开发了几种较为成功的逐线积分大气模型, 如 Smith<sup>[3]</sup> 和 Clough<sup>[4]</sup> 等, 但是这些模型主要用于大气辐射传输的研究领域, 在痕量气体、污染气体检测等应用研究中, 这些逐线积分计算模型并不合适。本文利用 HITRAN 谱线参数数据库, 研究一种基于逐线积分方法的红外气体吸收模型, 偏重于大气环境中痕量气体、污染气体检测的理论研究和工程应用, 详细介绍了模型的实现细节, 并介绍了该模型在非分散红外(NDIR)气体检测中的应用实例。

## 1 逐线积分的痕量气体吸收模型

## 1.1 原理

逐线积分(line-by-line)是逐条计入气体吸收谱线贡献的精确透过率计算模型<sup>[5]</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, 为了精确计算在  $\Delta\nu$  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。首先求得单条谱线的平均透射率:

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

假定在  $\Delta\nu$  内只包含一条光谱线, 其中  $\sigma(x, \nu)$  是该条谱线在波数  $\nu$  处的吸收系数, 单位为  $\text{cm}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$ ;  $\rho(x)$  是  $x$  处的吸收分子浓度。若光谱间隔  $\Delta\nu$  包含有  $N$  条光谱线, 则应将每条谱线的平均透射率相乘, 其中  $\sigma_i(x, \nu)$  是第  $i$  条谱线在波数  $\nu$  处的分子吸收系数:

$$\tau(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\Delta\nu} \left\{ \exp \left[ - \sum_{i=1}^N \int_0^R \sigma_i(x, \nu) \rho(x) dx \right] \right\} d\nu \quad (2)$$

分子吸收系数是积分线强与谱线线型  $f(\nu)$  的卷积:

$$\sigma(x, \nu) = S \otimes f(\nu) \quad (3)$$

上式中的  $f(\nu)$  是吸收谱线的线型函数, 线强参数  $S$  来自 HI-

**收稿日期**: 2007-03-09, **修订日期**: 2007-06-16**基金项目**: 国家自然科学基金项目(60708011)资助**作者简介**: 方静, 女, 1979年生, 中科院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室在读博士

e-mail: fangjing@aiofm.ac.cn

TRAN 数据库, 由于参数都是在 296 K 标准温度下给出, 可采用如下公式进行线强参数的温度修正计算: 式中的  $S_0$  是参考温度为  $T_0$  时的线强,  $E$  为低能态,  $E'$  和  $E''$  表示的是对应分母温度  $T_0$  和  $T$  时的低能态,  $k$  为 Boltzman 常数, 指数  $\beta$  随分子不同而异<sup>[6]</sup>

$$S = S_0 \left( \frac{T_0}{T} \right)^\beta \exp\left( \frac{E''}{kT_0} - \frac{E'}{kT} \right) \quad (4)$$

碰撞加宽的谱线形状为洛仑兹线型函数  $f_L(\nu)$ , 它是与气压有关, 也与温度有关, 但后者不如前者关系密切。多普勒加宽的谱线形状为高斯线型函数  $f_G(\nu)$ , 与温度有关。在 20 km 以下的低层大气中, 碰撞加宽起主导作用; 而在高层 (20~50 km) 大气中, 碰撞加宽和多普勒加宽共同起作用, 这时线型为伏伊特线型  $f_V(\nu)$ , 它是洛仑兹线型和高斯线型的卷积。

在洛仑兹线型的情况下, 由于线型的远翼区较强, 线翼截断对计算结果影响很大。在吸收模型中, 截断是随半宽而变化的, 就是说, 截断波数  $\nu_c = \beta\nu_L$ , 这里  $\beta$  是一个常数。数值计算表明, 当截断波数与谱线中心的距离约为洛仑兹半宽的 200 倍时, 计算才稍受影响。为了在不影响精度的前提下, 尽量提高计算速度, 吸收线中心附近的积分步长要以小于谱线半宽的波数间隔来计算, 一般需要小于  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , 在翼区积分步长可大到  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ 。

由于实际的光谱设备都不是理想状态, 测量时会给光谱中引入各种误差因素(如采样、截断和光源的扩展性等), 导致测量光谱分辨率的下降。通常用仪器线型(instrument line shape, 简称 ILS)函数来衡量光谱仪对分辨率的影响, 它可以看作光谱仪对一条单色谱线的响应。数学上可以用理论光谱和 ILS 的卷积来描述:

$$L_{\text{measure}} = L_{\text{theory}} \otimes \text{ILS} \quad (5)$$

在应用中模型要适应各种原理不同分辨率的光谱设备, 所以定义了多种仪器线型函数以模拟分辨率降低的物理过程。

上面描述了吸收模型对单一组分、单层均匀介质的计算。对于复杂组分, 模型先逐一计算各种成分各自的吸收然后叠加到一起。对于非均匀介质, 模型将路径中的气体分为很多层, 分别计算每层的光学吸收, 然后总计各层吸收得到总的吸收。

## 1.2 模型与实验的对比

为了检验模型是否准确, 首先用光谱仪实际测量了标准气体的透过率红外光谱, 然后用理论模型模拟计算同样条件下的气体透过率光谱, 对二者进行了比较, 如图 1 所示。实验中用 10 cm 吸收池充满 490 ppm 的 CO 标准气体, 用傅里叶变换红外光谱仪测量其透过率。

文章描述的逐线积分气体吸收模型在痕量气体、污染气体红外检测中有广泛的应用。从高光谱分辨率的调谐激光光谱(TDLAS)方法、中分辨率的傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法<sup>[7]</sup>, 到较低光谱分辨率的非分散红外(NDIR)均有应用的价值, 限于篇幅, 仅就模型在 NDIR 气体探测中的应用进行介绍。

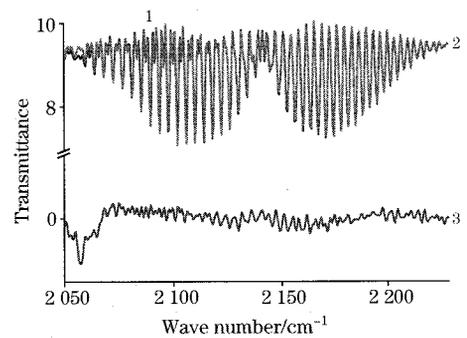


Fig. 1 Comparison of results calculated by model with that measured by FTIR  
1: Measure; 2: Model; 3: Residual $\times 5$

## 2 应用与讨论

非分散红外(NDIR)技术是测量污染气体浓度常用的方法之一, NDIR 技术结构简单价格低廉, 且具有一定的精度, 应用日益广泛。图 2 是 NDIR 气体探测原理示意图, 首先光源发出的光被污染气体吸收, 然后经过特定的窄带滤光片, 过滤掉与气体吸收无关的波段, 最后进入探测器, 此时探测器上信号的强度反映了气体的吸收能力, 再考虑光程等因素就可以得到气体的浓度信息。

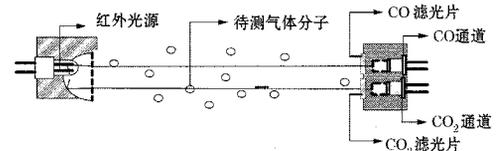


Fig. 2 Structure of NDIR gas detection

在利用 NDIR 技术测量机动车尾气的研究中<sup>[8]</sup>, 需要通过根据  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  气体相对浓度关系来确定机动车发动机燃烧是否充分, 进而判断尾气排放是否超出环保标准。但是尾气中  $\text{CO}_2$  与  $\text{CO}$  的浓度相差较大, 吸收系数也不同, 因此在  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  吸收波段, 到达探测器的光源能量相差很大。目前商业化的 NDIR 气体传感器往往两个通道都使用同样的探测器, 这就要求探测器必须有较大动态响应范围。因此需要预先比较两个通道接收到的能量, 这样电子学设计时才能有根据地选择探测器, 并研制后续的信号放大、采集电路。为了解决这个问题, 我们利用气体吸收模型估算  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的吸收效应, 给出探测器两个通道接收到能量的比较。

假设光源是温度为  $T$  的黑体, 尾气中气体的透过率为  $\tau(\nu)$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  滤光片的透过率为  $\tau'(\nu)$ 。那么探测器接收到的能量  $E$  可以这样计算,

$$E = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(T, \nu) \tau'(\nu) \tau(\nu) d\nu \quad (6)$$

式中  $B(T, \nu)$  是光源的黑体辐射, 可以根据普朗克公式计算得到; 滤光片的透过率  $\tau'(\nu)$  可以从探测器的说明书中得到, 将光程、浓度和 HITRAN 谱线参数等输入模型, 计算透过率  $\tau(\nu)$ , 就可以根据上式分别得到  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  两个通道接收

到的光源能量。

图 3 给出了由模型计算的探测器两个通道内机动车尾气的透过率, 假设尾气中  $\text{CO}_2$  浓度为 5%,  $\text{CO}$  浓度为 0.5%, 水汽浓度为 5%, 吸收路径长度为 1 m。

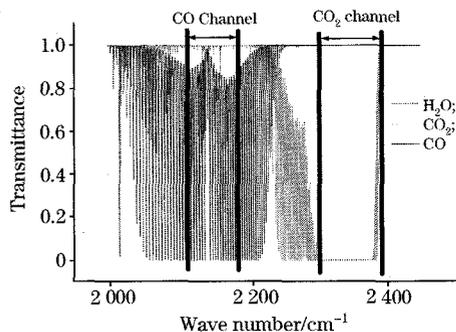


Fig. 3 Transmittance of motor vehicle exhaust by model calculation

我们选择的 NDIR 气体探测器  $\text{CO}_2$  滤光片的中心波长为  $4.26 \mu\text{m}$  ( $2347.4 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}$  滤光片的中心波长为  $4.65 \mu\text{m}$  ( $2150.5 \text{ cm}^{-1}$ ), 滤光片透过波段的半宽为 160 nm。为了评估这个探测器是否适用于尾气监测, 我们利用模型计算了尾气中含有不同浓度  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  气体时探测器两个通道接收到的光源能量, 并给出了两通道信号强度比值的变化, 如图 4 所示。从图 4 可以看到,  $\text{CO}_2$  气体的浓度基本决定了两通道信号强度的比值,  $\text{CO}$  气体浓度变化带来的影响很小。当  $\text{CO}_2$  气体浓度大于 10% 时, 信号强度比值已经很小 (小于 0.01), 也就是说两个通道的信号强度相差了两个数量级, 不再适合同时探测两种气体。因此, 通过模拟计算, 我们确定这个探测器的工作范围是  $\text{CO}_2$  浓度低于 10%。通过这个

模拟计算结果, 还能知道探测器信号强度的动态范围, 有利于确定后续电子学设计的技术指标。

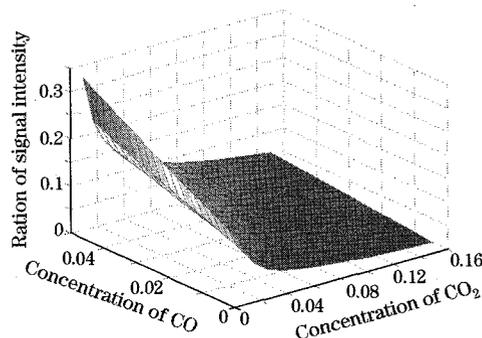


Fig. 4 Relationship between signal intensity of detectors and concentration of  $\text{CO}_2/\text{CO}$

### 3 结 论

本文介绍了一种精确的逐线积分气体吸收模型, 谱线参数来自 HITRAN 数据库, 可以有效的模拟大气环境中多种气体的吸收特征, 模型计算的结果与傅里叶变换光谱仪实际测量吻合的很好。模型适合于大气环境中痕量气体、污染气体检测的理论研究和工程应用。

文中还举例介绍了吸收模型在 NDIR 气体探测技术中的实际应用。使用该模型模拟了 NDIR 探测器应用于机动车尾气测量时, 两个通道信号强度随尾气中  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  浓度变化的关系, 确定了  $\text{CO}_2$  气体是影响探测器两通道信号强度比值的主要因素, 计算结果表明机动车尾气中  $\text{CO}_2$  浓度  $\leq 10\%$  是该 NDIR 探测器合适的工作范围。

## 参 考 文 献

- [1] Goody R M, Yung Y L. Atmospheric Radiation: Theoretical Basis. Oxford: Oxford University Press, 1989. 125.
- [2] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2005, 96(2): 139.
- [3] Smith H J P, Dube D J, Gardner M E. FASCOD- Fast Atmospheric Signature Code (Spectral Transmittance Radiance). AFGL-TR-78-0081, Scientific Report, No. 2, 1978.
- [4] Clough S A, Kneizys F X, Anderson G P. The Updated LBLRTM\_Ver5. 21. <http://www.rtweb.aer.com/>, 2000.
- [5] ZHANG Hua, SHI Guang-yu (张 华, 石广玉). Chinese Journal of Atmospheric Sciences (大气科学), 2000, 24(1): 111.
- [6] ZHOU Xiu-ji, TAO Shan-chang, YAO Ke-ya (周秀骥, 陶善昌, 姚克亚). High Atmospheric Physics (高等大气物理学). Beijing: Atmosphere Press (北京: 气象出版社), 1991. 690.
- [7] GAO Min-guang, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu, et al (高闽光, 刘文清, 张天舒, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 47.
- [8] Crookell A, Kansakoski M. Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (USA), 2001, 4205: 35.

## A Line-by-Line Trace Gas Absorption Model and Its Application in NDIR Gas Detection Technology

FANG Jing, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu

Key Lab of Environmental Optics & Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 232031, China

**Abstract** An accurate line-by-line integral trace gas absorption model is presented in the present article. It is for mid-infrared band and can be used in the study on and application to detecting trace gas (or pollution gas). First of all, two algorithms of trace gas radioactive properties, line-by-line integral method and band model method, were introduced. The merits and demerits of each were compared. Several recent developed line-by-line integral calculation models were also introduced. Secondly, the basic principle of line-by-line integral trace gas absorption calculation model was described in detail. The absorption coefficient is a function of temperature, frequency (wave number), pressure, gas volume mixing ratio and constants associated with all contributing line transitions. The average monochromatic absorption coefficient at a given frequency of a given gas species can be written as the product of the number density of the molecular species to which the spectral line belongs, the line intensity and a line shape factor. Efficient calculation of the line shape factor may be required for different atmospheric conditions. In the lower atmosphere, the shape of spectral lines is dominated by pressure broadening and can be represented most simply by the Lorentz line shape factor. At high altitudes, the shape of spectral lines is governed by Doppler broadening. At intermediate altitudes, they can be modeled using the Voigt line shape factor, a convolution of the Lorentz and Doppler line shape factors. Finally, in the section of experiment, the results calculated by model were compared with that measured by Fourier transform infrared spectrometer. As an instance, the model was applied to the detectors design of NDIR (non-dispersive infrared) technology and the relationship between signal intensity of detectors and concentration of  $\text{CO}_2/\text{CO}$  was simulated by model. Available concentration range of detector was given by calculating the results of the model. It is based on HITRAN molecular spectroscopic database. Far wings, temperature correction and instruments function were all calculated for the absorption coefficient calculation. Infrared absorption characters of various gases in atmosphere can be simulated by the model.

**Keywords** Line-by-line integral; NDIR; Gas detection

(Received Mar. 9, 2007; accepted Jun. 16, 2007)