

可调谐半导体激光吸收光谱中的吸光度反演算法研究

许振宇, 刘文清*, 阚瑞峰, 张玉钧, 刘建国, 张 帅, 束小文, 耿 辉, 何 莹, 汤媛媛

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 可调谐半导体激光吸收光谱具有高分辨、高灵敏度和快速测量等特点, 已经在环境检测、工业过程检测等方面得到广泛应用。在直接吸收光谱技术中, 吸光度曲线以及积分吸光度的确定对于气体浓度反演、线强校正等都有重要的作用。对激光直接吸收光谱中吸光度和吸光度积分反演算法进行了研究, 采用分段多项式基线拟合方法来消除激光器光强波动的影响, 得到吸光度, 再用非线性拟合 Levenberg-Marquardt 算法进行线形拟合来获取积分吸光度。通过水气吸收谱线的检测对算法进行了验证。

关键词 吸光度; 基线拟合; 非线性最小二乘法

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)08-2201-04

引 言

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术, 利用二极管激光器的波长可调谐和窄带特性, 通过电流控制波长扫描获得气体特征吸收光谱。这种方法具有高灵敏度、响应速度快等特点, 已广泛应用于环境检测、工业过程检测控制等方面^[1]。

痕量气体检测常用波长调制或频率调制的 TDLAS 技术, 具有较高的检测灵敏度; 而直接吸收光谱技术具有能够消除光强波动、吸收展宽影响等特点, 而且能够不需要标准气体而通过 Hitran04 数据库^[2]的吸收线强等参数直接反演得到待测气体浓度。介绍了一种对直接吸收光谱处理得到吸光度曲线以及积分吸光度的方法。由于处理过程不需进行定标, 可以用于如水汽等难以用标准气体进行标定的气体检测。

1 实验原理

根据 Beer-Lambert 吸收定律^[3], 频率为 ν 强度为 I_0 的入射光经过气体吸收后的透射光强为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-S(T)\phi(\nu - \nu_0, T)P\chi L] \quad (1)$$

其中 $S(\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1})$ 为吸收线线强, 仅为温度 T 的函数; $\phi(\text{cm})$ 为归一化的吸收线线形函数, 是频率和温度的函数; $P(\text{atm})$ 为总压; χ 为吸收气体占总气体的摩尔数之比, 即体积

比; $L(\text{cm})$ 为吸收光程长。

常用吸光度(absorbance) 来描述气体对光的吸收特性, 定义为 $\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}$,

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = S(T)\phi(\nu - \nu_0, T)P\chi L = A\phi(\nu - \nu_0, T) \quad (2)$$

式中 A 即积分吸光度, 等于 $SPL\chi$ 。因此在总压强 P 和吸收光程 L 已知的情况下, 得到积分吸光度就可以通过相应温度下的线强(可由 Hitran04 数据库得到)来计算目标吸收气体的浓度, 或者反过来由已知浓度的标准气体来校准线强。本文对激光直接吸收光谱中吸光度和吸光度积分反演算法进行了研究, 采用多项式拟合基线方法来消除激光器光强波动得到吸光度, 再用非线性拟合 Levenberg-Marquardt 算法进行线形拟合来获取积分吸光度。

2 吸光度反演方法

采用的吸光度反演方法为: 通过基线拟合, 获得 $I_0(\nu)$, 计算吸光度 $A(\nu) = \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}$, 由线形拟合得出积分吸光度 A 。

通常消除激光强度波动的方法有: (1) 将激光束分束为参考光路和信号光路, 参考光不经过气体吸收, 根据两束的分束能量比来消除激光器的光强波动; (2) 通过数据拟合处理, 利用气体的非吸收部分的光谱来拟合出 $I_0(\nu)$, 消除激光器光强随频率的波动即得出 $I_0(\nu)$, 通过求吸光度而消除了激光光强波动的影响。

收稿日期: 2009-10-26, 修订日期: 2010-01-18

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KGCX2-YW-121-1)及中国科学院国防预研基金项目(CXJJ-09-M38)资助

作者简介: 许振宇, 1986年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所研究生 e-mail: zyxu@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

可调谐半导体激光器在一定的工作波长范围内, 出射光强与频率(通过注入电流调谐)呈近似线性关系, 可以通过低阶多项式拟合的方式得出 $I_0(\nu)$ 。本文采用二次多项式, 即 $I'_0(\nu) = a + b\nu + c\nu^2$, 选取“无吸收”的谱范围, 用最小二乘拟合基线 $I'_0(\nu)$ 。测量的 $I_0(\nu)$ 和 $I'_0(\nu)$ 均方差值为

$$\sigma = \sum_i [I_0(x_i) - a - bx_i - cx_i^2]^2 \quad (3)$$

使得 σ 最小, 要求 σ 对 a, b, c 的偏导同时为零, 通过对“无吸收”光谱区的采样点进行计算得到 a, b, c 。对于 Voigt 吸收线形, 在中心频率外 4 倍线宽处, Voigt 线形值会降至中心频率处的 1%, 因此这可以作为选取基线拟合范围(“无吸收”光谱区)的准则^[4]。

由计算得到 a, b, c , 从而给出所扫描谱段的基线 $I'_0(\nu)$ 。用基线 $I'_0(\nu)$ 计算吸光度 $A(\nu)$, 根据(2)式由线形拟合来得到积分吸光度 A , 即 $SPL\chi$ 。

分子吸收线形的不同源于不同的加宽机制或加宽机制的综合作用。光谱线加宽机制分为均匀加宽和非均匀加宽, 均匀加宽机制对所有介质粒子作用相同, 非均匀加宽机制作用则因介质粒子群而异。

对气体介质而言, 非均匀加宽机制主要为多普勒效应。由热运动的麦克斯韦速率分布, 可得到多普勒加宽的线形函数为一高斯分布

$$\phi_D(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left\{-4\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2\right\} \quad (4)$$

其中 $\Delta\nu_D(\text{cm}^{-1})$ 为吸收线形的半高全宽(FWHM), $\Delta\nu_D$ 可由下式计算

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{mc^2}} = 7.1632 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (5)$$

k 为玻尔兹曼常数, m 为分子质量, $M(\text{a. m. u})$ 为吸收气体分子的相对分子量。

气体的非均匀加宽机制有自然加宽和压力加宽。自然加宽由能级不确定性引起, 相对其他加宽很小, 一般可以忽略。压力加宽亦称为碰撞加宽, 由吸收气体分子间或和其他分子间碰撞引起, 包括自加宽(self-broadening)和气体加宽(air-broadening)。压力加宽的线形函数为洛伦兹分布

$$\phi_C(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_C/2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_C/2)^2} \quad (6)$$

其中 $\Delta\nu_C(\text{cm}^{-1})$ 为线形的半高全宽(FWHM), $\Delta\nu_C$ 由下式给出

$$\Delta\nu_C = P \sum_j 2\chi_j \gamma_j(T) \quad (7)$$

其中 $P(\text{atm})$ 为总压, χ_j 为组分 j 的浓度, $\gamma_j(T)(\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$ 为温度 T 下组分 j 的压力加宽系数。

高斯线形适用于高温低压的条件, 洛伦兹线形适用于高压低温条件。如在压强为几 torr 时, 多普勒展宽占主要地位, 高压下压力展宽占主要地位^[5], 一般情况为两种机制的综合作用。在两种展宽线宽相近时(典型情况为压强介于 10 到 50 torr 之间), 吸收线形为高斯线形和洛伦兹线形的卷积, 即 Voigt 线形^[4]

$$\phi_V(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_D(u) \phi_C(\nu - u) du \quad (8)$$

通常, Voigt 采用以下的展开形式

$$\phi_V(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (w - y)^2} dy \quad (9)$$

其中, $a = \sqrt{\ln 2} \Delta\nu_C / \Delta\nu_D$, $w = 2 \sqrt{\ln 2} (\nu - \nu_0) / \Delta\nu_D$, $y = 2 \sqrt{\ln 2} u / \Delta\nu_D$ 。对于(9)式的广义积分可用高斯积分来计算, 高斯积分的思想为将积分转化为一列坐标处的函数值和权重函数值乘积的和式。高斯-埃尔米特(Gauss-Hermite)积分可计算权函数形式为 $W(x) = \exp(-x^2)$ 积分^[6], 即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(x) f(x) dx = \sum_{j=0}^{N-1} w_j f(x_j) \quad (10)$$

其中 x_j 和 w_j 分别为 N 点高斯-埃尔米特积分公式的坐标点和权值。 x_j 为 N 阶 Hermite 多项式的根, w_j 可以递推得到^[6]

$$W_j = \frac{2}{[H'_N(x_j)]^2} \quad \tilde{H}'_j = \sqrt{2j} \tilde{H}_{j-1} \quad (11)$$

多项式递推公式为 $\tilde{H}_{-1} = 0$, $\tilde{H}_0 = 1/\pi^{1/4}$, $\tilde{H}_{j+1} = x \sqrt{\frac{2}{j+1}} \tilde{H}_j - \sqrt{\frac{j}{j+1}} \tilde{H}_{j-1}$ 。

对于 Voigt 线形, (2)式可以重写作如下形式

$$A(\nu) = \ln \frac{I_0}{I} = A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) f(y, \nu_0, \Delta\nu_D, \Delta\nu_C) dy \quad (12)$$

因为(12)式所示的吸光度函数无法化为对参数 $\nu_0, \Delta\nu_D, \Delta\nu_C, A$ 等的线性依赖关系, 只能采用迭代方式非线性拟合来确定以上参数。Levenberg-Marquardt 方法是在梯度算法(或称为最速下降法)和逆黑塞矩阵算法间平滑变动的一种非线性最小二乘算法, 实际应用中比较有效^[6]。

设待拟合的模型为 $y = y(x, \mathbf{a})$, 定义优值函数 χ^2 (设 σ_i 为每个数据点的标准差, 对测量误差满足正态分布的可假设所有 σ_i 相同)

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{y_i - y(x_i, \mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2 \quad (13)$$

χ^2 关于参数列矢量 \mathbf{a}_0 可 Taylor 展开为

$$\chi^2(\mathbf{a}) \approx \chi^2(\mathbf{a}_0) + (\mathbf{a} - \mathbf{a}_0)^T \nabla \chi^2(\mathbf{a}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{a} - \mathbf{a}_0)^T \mathbf{H} (\mathbf{a} - \mathbf{a}_0) \quad (14)$$

\mathbf{H} 为黑塞矩阵, 分量形式为 $H_{ij} = \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_i \partial a_j}$, χ^2 在取最小值时梯度 $\nabla \chi^2(\mathbf{a})$ 为 0, 计算时常引入如下定义(其中 $\boldsymbol{\alpha}$ 称作曲率矩阵)

$$\alpha_{kl} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \quad \beta_k = -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad (15)$$

Levenberg-Marquardt 方法根据量纲的对应引入了无量纲因子 λ , 使得算法可以在最速下降法和逆黑塞矩阵法间平滑, 迭代步长 $\delta \mathbf{a}$ 满足

$$\sum_{l=0}^{M-1} \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k, \quad \text{其中 } \alpha'_{kl} = \begin{cases} \alpha_{kl} (1 + \lambda) & k = l \\ \alpha_{kl} & k \neq l \end{cases} \quad (16)$$

Levenberg-Marquardt 方法执行流程如图 1(其中 Min 为设置的精度)。

Levenberg-Marquardt 方法最终收敛的结果以及算法执行收敛所需的迭代次数和初始值的选取有很大关系。实际吸

光度曲线为(12)式加上一可能的直流偏移量 y_0 ，待拟合参数为 $y_0, \nu_0, \Delta\nu_D, \Delta\nu_C, A$ ，在已知 ν_0 和温度 T 的情况下， $\Delta\nu_D$ 可以按(5)式计算，从而设定为定值。参数所取初值如下：

(1) 对吸光度曲线进行叠加方式积分，结果作为积分吸光度 A 初值；

(2) 直流偏移量 y_0 初值取为吸光度曲线的最小值或取为 0；

(3) 按光谱线宽定义，即半谱线峰值对应的宽度，给出吸光度曲线(Voigt 形式)的粗略半高全宽 FWHM，取 $\Delta\nu_C$ 初值为 0.85 FWHM；

(4) 若 ν_0 和 T 未知，同样取 $\Delta\nu_D$ 初值为 0.85 FWHM， ν_0 初值取为吸光度峰值处对应的频率。

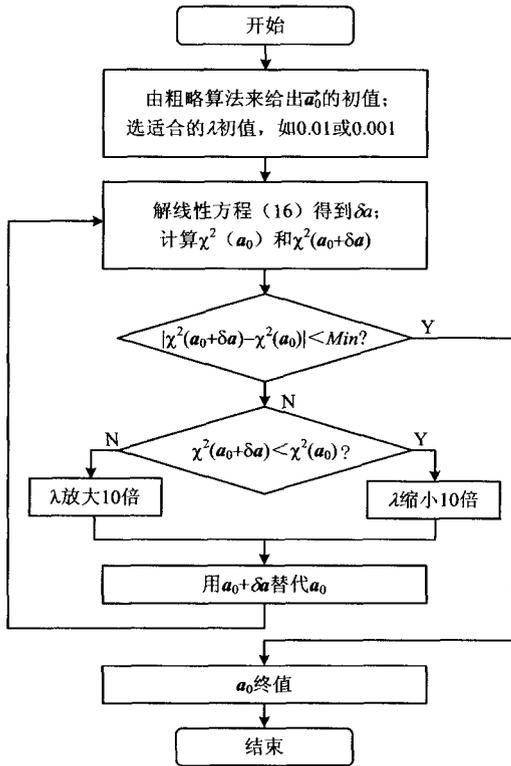


Fig. 1 Flowchart of Levenberg-Marquardt method

3 吸光度反演方法验证

实验选择两条水汽的吸收线，对空气中的水汽吸收进行了测量。实验采用 50 Hz 的锯齿波加在 DFB 激光器上对吸收线进行扫描，出射光经准直扩束后，在空气中经历约 5 m 光程后由探测器接收，实验装置如框图图 2。

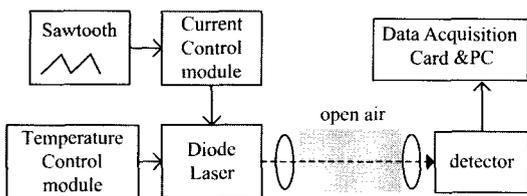


Fig. 2 Experiment apparatus schematic

图 3 为直接吸收信号和拟合得到的基线结果。由于扫描的波长范围较大，激光器出射的光强和频率已不是很好的线性关系，图中基线是采用二次多项式分段拟合得到的。

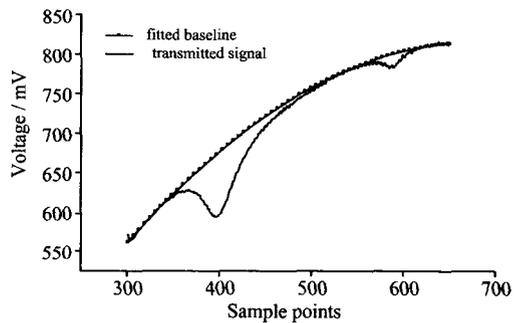


Fig. 3 Transmitted signal and fitted baseline of two absorption lines of water

所扫描的吸收线分别为 $7\ 151.992\ 85$ 和 $7\ 151.083\ 98\ \text{cm}^{-1}$ 处的水汽吸收线，中间有一较之弱近两个量级的吸收略去不计。由两吸收线的吸光度峰值标定波长后，对两条吸收线进行线形拟合。拟合参数初值设置，偏移量 y_0 初值设为 0，取 $\Delta\nu_C$ 初值为相应吸收线的 0.85 FWHM，积分吸光度初值为各吸收线叠加求和积分 A ，取 $\Delta\nu_D$ 初值为 0.85 FWHM 进行拟合，与 $\Delta\nu_D$ 初值为 296 K 下按(5)式的计算结果如图 4 中拟合线 1, 2 所示。 $\Delta\nu_D$ 的 2 种初值，算法最终收敛所得结果一致，证明了采用 0.85 FWHM 近似计算方法的可行性。同样对以在 296 K 左右波动几十开温度范围对 $\Delta\nu_D$ 赋初值，结果也比较一致，这种算法可以在温度波动或者无温度初值估计情况下，仍旧能够对吸光度进行反演。

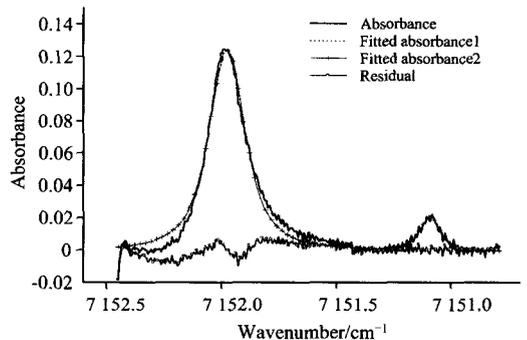


Fig. 4 Schematic of absorbance curve fitting and residual

4 结论

验证了对直接吸收光谱进行处理的方法，对直接吸收信号进行基线拟合消除激光器光强波动影响，得到吸光度曲线后再进行线形拟合来给出积分吸光度等参数。该方法如对两条吸收线同时拟合，可以利用两者的积分吸光度比值得到吸收线强比值进而反演温度^[7]。已知一条吸收线的积分吸光度便可以根据 $A = SPL\chi$ 来计算气体浓度，因为处理过程不需要进行浓度的额外标定。该方法在水汽等难以用标准气体进行浓度标定的气体浓度测量、温度反演以及分子吸收线强研究等方面具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Curl R F, Tittel F K. Annu. Rep. Prog. Chem, Sect. C, 2002, 98; 219.
- [2] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. Journal of Quantitative Spectrosc. Radiat. Transfer. , 2005, 96; 139.
- [3] Allen M G. Meas. Sci. Technol. , 1998, 9; 545.
- [4] Zhou Xin. Diode-Laser Absorption Sensors for Combustion Control. TSD Report 161, Stanford University, 2005.
- [5] Leleux Darrin Paul. Novel Laser-Based Gas Sensors for Trace Gas Detection in a Spacecraft Habitat. Houston; Rice University, 2002.
- [6] Press William H, Flannery Brian P, et al. Numerical Recipes in C++: The Art of Scientific Computing. 2nd ed. UK: Cambridge University Press, 1997.
- [7] Arroyo M P, Hanson R K. Appl. Opt. , 1993, 32; 6104.

Study on the Arithmetic of Absorbance Inversion Based on Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy

XU Zhen-yu, LIU Wen-qing*, KAN Rui-feng, ZHANG Yu-jun, LIU Jian-guo, ZHANG Shuai, SHU Xiao-wen, GENG Hui, HE Ying, TANG Yuan-yuan

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

Abstract Tunable diode-laser absorption spectroscopy techniques have been widely used in many regions, such as environmental monitoring and detection of industrial process, due to their high spectral resolution, high sensitivity, fast time response and non-intrusive character. It's important to obtain absorbance curve and integrated absorbance for gas concentration inversion and line strength calibration in direct-absorption spectroscopy techniques. An approach was taken to process the laser direct absorption spectrum. First a low-order polynomial baseline fitting was carried on sub-regions of the transmitted signal to eliminate the effect of diode-laser output fluctuation and obtain the absorbance curve. Then integrated absorbance can be inverted through line-shape fitting using Levenberg-Marquardt non-linear least-squares fitting method. This approach was verified by experimental processing of absorption lines of water vapor.

Keywords Absorbance; Baseline fitting; None-linear least squares method

(Received Oct. 26, 2009; accepted Jan. 18, 2010)

* Corresponding author