

基于LED光源痕量二氧化氮气体的检测

孙秀平^{1,2}, 张喜和¹, 王达成¹, 冯克成¹, 那延祥¹, 刘建国³, 刘文清³

1. 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022
2. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130021
3. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 随着现代化工业的发展, 大气污染越来越严重, 吸收光谱法是检测大气污染的重要手段。NO₂ 是大气污染的主要污染物之一, 文章将发光二极管作为光源, 选择发光光谱范围处于 NO₂ 强吸收峰位置的发光二极管, 通过测量含有 NO₂ 污染物的吸收光谱, 利用最小二乘法, 将实验得到的吸收光谱与标准谱作拟合运算, 反演计算出污染物浓度。分析了检测的基本原理, 研究了光谱分析过程, 包括实验光谱与标准光谱的拟合、浓度的反演计算等数据处理过程。具体利用 NO₂ 在 300~500 nm 光谱范围内有强吸收的特点, 测量了样品中 NO₂ 的浓度。实验使用发光二极管作为光源, 使检测变得方便快捷, 实验装置便于携带, 可以随时对待测场所实现高精度的实时在线检测。

关键词 吸收光谱; NO₂; 发光二极管

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1672-03

引言

NO₂ 是一种棕红色有刺激性臭味的气体。主要来自于车辆废气、火力发电站和其他工业的燃料燃烧及硝酸、氮肥、炸药的工业生产过程。NO₂ 是一种主要的空气污染物, 是形成光化学烟雾的主要因素之一, 也是酸雨的来源之一, 具有腐蚀性和生理刺激作用, 对人体健康危害很大。大气中氮氧化物和 NO₂ 的检测方法有很多, 主要分为非光学法和光学法两类, 前者有电化学法、气象色谱法、质谱法等, 后者是利用光与污染物分子的相互作用机理进行检测, 如红外吸收法、拉曼光谱法、紫外荧光法、激光光生法等^[1-8]。

本文使用吸收光谱法, 首次将发光二极管作为光源, 选择发光光谱范围处于 NO₂ 强吸收峰位置的发光二极管, 通过测量含有 NO₂ 污染物的吸收光谱^[9-13], 反演计算出污染物浓度, 该方法具有时间短、精度高、实时监控、方便快捷的特点。

1 实验

实验装置如图 1 所示, 根据 NO₂ 在 300~500 nm 间有较强的吸收峰(如图 2 所示), 本实验采用的光源是蓝光发光二极管, 波长范围 420~520 nm(如图 3 所示), 发光二极管

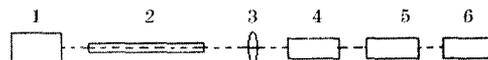


Fig. 1 The experimental set up for measuring concentration of NO₂

1: Light source; 2: Gases absorption cell; 3: Lens; 4: Spectrometer; 5: Detecting system; 6: Computer

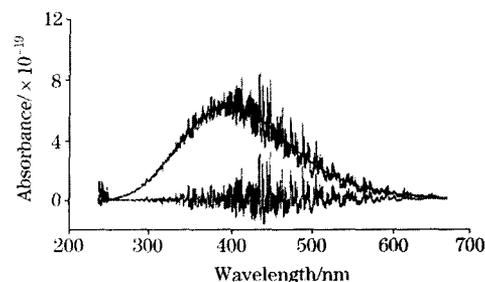


Fig. 2 The standard absorption cross section of NO₂

的工作电压为 19 V, 吸收池长度为 20 cm, 透镜焦距 4.5 cm, 光谱仪为北京卓立汉光生产的 SBP500 型光栅光谱仪, 光谱分辨率 0.05 nm, 探测器为光电倍增管, 加入高压 457 V。数据测试分析系统由数据采集卡和计算机组成。为了将标准谱线的精度降低为实验室系统的精度, 在实验室系统下

收稿日期: 2008-02-12, 修订日期: 2008-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10274080)资助

作者简介: 孙秀平, 女, 1965 年生, 长春理工大学理学院教授 e-mail: sxiup@yahoo.com.cn

测量了汞灯的光谱线，如图 4，将实验室汞灯谱线和标准谱做卷积可以获得与实验室精度相同的标准光谱。通过真空系统抽真空后，经流量计将一定比例的 NO₂ 气体充入吸收池内，制成气体样品，图 5 是样品的吸收光谱，图中实线为入射强度 I₀，虚线为出射强度 I(穿过样品池，被 NO₂ 吸收后的光强)。

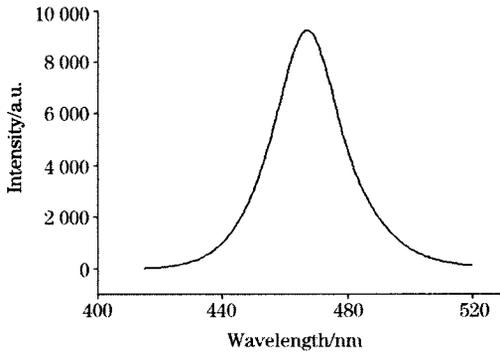


Fig. 3 Spectrogram of blue light emitting diode

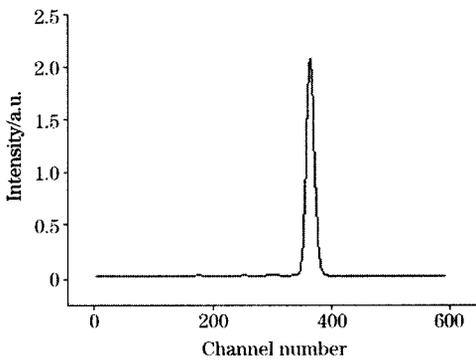


Fig. 4 Spectrogram of hydrargyrum light measured by experimental system

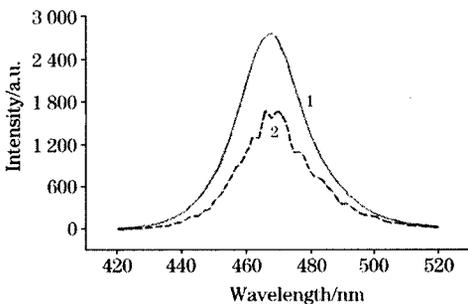


Fig. 5 Absorption spectrogram of sample containing NO₂

1: Incident intensity; 2: Outgoing intensity

2 结果与分析

光源发出强度为 I₀ 的光，经过一定距离的传输后，由于各种大气气体分子对其不同的差分吸收，使其光谱的强度和结构都会发生相应的改变，设出射强度变为 I，I 和 I₀ 之间

的关系可由 Lambert-Beer 定律得出^[14-18]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{ \sum_{i=1}^n [-\sigma_i(\lambda) - \sigma'_i(\lambda) - \epsilon_R(\lambda) - \epsilon_M(\lambda)] N_i L \right\} + B(\lambda) \quad (1)$$

这里，λ 表示波长，σ_i(λ) 是所测第 i 种气体的分子窄带吸收截面，σ'_i(λ) 则是宽带吸收截面，它们的单位是 cm²，N_i 是第 i 种气体的浓度，L 表示光程，n 是所测气体的种类数，一般为 2~10，ε_R(λ) 和 ε_M(λ) 则分别是瑞利散射系数和米散射系数，它们随波长作慢变化，B(λ) 是各种噪声之和，将(1)式进行处理，并消除瑞利散射，米散射，探测器响应，各种气体的宽带吸收以及光源本身所引起的宽带光谱结构等。利用最小二乘法进行数据处理，就可得出各种气体浓度 N_i 的值^[19,20]。

图 6 为将光谱进行多项式拟合后所得。通过将光谱进行多项式拟合，(这里取 5 次拟合)即可去掉慢变部分，最后得到 NO₂ 的差分吸收截面(如图 7)。根据 NO₂ 的吸收截面，可求出 NO₂ 气体的浓度。

$$c = \ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)]/\sigma(\lambda)L \quad (2)$$

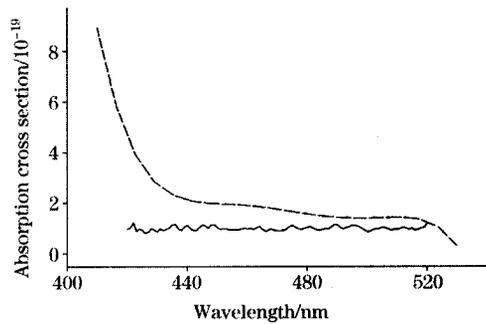


Fig. 6 Spectrogram through five times of polynomial fitting

1: Polynomial fitting; 2: Divided by fitting

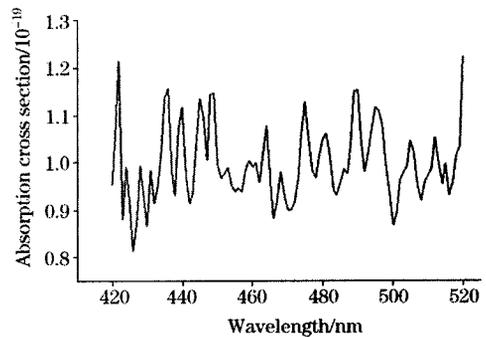


Fig. 7 Spectrogram of NO₂ in sample through fitting with standad absorption cross section

通过计算可得到本样品中 NO₂ 气体浓度为 0.078 78 mg · m⁻³。

3 结论

采用实际吸收光谱与标准吸收截面相拟合的方法对污染气体进行检测，不受光源发光强度的变化和干扰等因素

的影响,可以由实验室取样测量推广到对现场进行长程吸收光谱的实时测量,进而可实现非接触性的实时在线检测,提高测量精度。采用发光二极管作为光源,使测量变得简单、快捷同时降低了检测成本。

参 考 文 献

- [1] Noxon J F. *J. Geophys. Res.*, 1983, 88(1): 110.
- [2] ZHANG Shi-sen(张世森). *Technology of Environment Monitor(环境监测技术)*. Beijing: Higher Education Press(北京:高等教育出版社), 1992.
- [3] Hans Edner, Par Ragnarson, et al. *Applied Optics*, 1993, 32(3): 327.
- [4] ZUO Hao-yi, GAO Jie, CHENG Juan, et al(左浩毅,高洁,程娟,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(7): 1356.
- [5] Nizkorodov S A, Sander S P, Brown L R. *Journal of Physical Chemistry. A*, 2004, 108: 4864.
- [6] Orphal J, Voigt S, Burrows J P, et al. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 109: 10217.
- [7] Mellqvist J, Rosen A. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 1996, 56: 209.
- [8] Noxon J F, Norton R B, Marovich E. *Geophys. Res. Lett.*, 1980, 7: 125.
- [9] LI Sun-wen, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua, et al(李素文,刘文清,谢品华,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(7): 1254.
- [10] Martinez R D, Joens J A. *Geoph. Res. Lett.*, 1992, 19: 277.
- [11] Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng, et al. *The Research of Environment Sciences*, 2001, 14: 23.
- [12] Plane John M C, Nien Chia-Fu. *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, 63: 1867.
- [13] ZHANG Gui-yin, ZHANG Lian-shui, SUN Bo, et al(张贵银,张连水,孙博,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(6): 854.
- [14] Xue Yanqun, Niu Jianguo, Liu Wenqing, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39: 622.
- [15] ZHOU Bin, LIU Wen-qing, QI Feng, et al(周斌,刘文清,齐峰,等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2001, 50: 1818.
- [16] Mount G H, Rumburg B, Havig J. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(11): 1799.
- [17] Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng et al. *Research of Environment Sciences*, 2001, 14: 23.
- [18] ZHANG Xue-dian, HUANG Xian, XU Ke-xin(张学典,黄显,徐可欣). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(11): 2367.
- [19] Courtillot I, Morville J, Motto-Ros V, et al. *Applied Physics B*, 2006, 85: 407.
- [20] Xue Yanqun, Niu Jianguo, Liu Wenqing, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39: 622.

LED Illuminant-Based Detection of Trace NO₂ Gases

SUN Xiu-ping^{1,2}, ZHANG Xi-he¹, WANG Da-cheng¹, FENG Ke-cheng¹, NA Yan-xiang¹, LIU Jian-guo³, LIU Wen-qing³

1. College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130021, China

3. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Light-emitting diode was used as illuminant in the present paper. The light-emitting diode was chosen according to the high absorption in the range of absorption spectrum of NO₂. The pollutant concentration can be calculated by measuring the absorption spectrum, and fitting the experimental absorption spectrum and normal absorption spectrum by means of least square fitting method. The method of measuring nitrogen dioxide concentration making use of absorption spectra was studied, the basic principle was analyzed, the process of data analysis was studied including the fitting of experimental spectrum and standard spectrum, wiping off the slow change, using least-square fitting in reverse calculating of concentration etc. The detecting precision was improved by the method of absorption spectrum. In this experiment the light emitting diode was used as illuminant, which made the detecting become not only convenient but also fast, and online real time supervising can be realized. Taking advantage of the characteristic that NO₂ has strong absorption in the range of 300-500nm, the NO₂ concentration of sample was measured.

Keywords Absorption spectrum; Nitrogen dioxide; Light emitting diode

(Received Feb. 12, 2008; accepted May 20, 2008)