

傅里叶变换红外光谱学方法用于气体定量分析*

朱 军^{1,2}, 刘文清¹, 刘建国¹, 陆亦怀¹, 高闽光¹, 徐 亮¹

(1 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;

2 安徽大学电子科学与技术学院 合肥 230039)

摘 要: 本文将傅里叶变换红外光谱学方法运用到 CO 和 CO₂ 气体的定量分析中, 通过红外光谱仪系统测量得到待测气体的红外透过率光谱, 采用非线性最小二乘拟合算法基于红外标准数据库 HITRAN 中的 CO 和 CO₂ 气体光谱数据分别对测量得到的光谱进行拟合, 得出待测气体的浓度。对于密闭样品池 CO 透过率光谱测量分析结果的相对误差小于 5%; 对于近距离大气开放光路 CO₂ 透过率光谱测量分析的相对误差小于 1%, 实验结果表明基于 FTIR 方法进行气体浓度信息的定量分析是可行的。

关键词: FTIR 光谱仪; 透过率光谱; 仪器线型; 非线性最小二乘拟合

中图分类号: TP206 TP722.5 **文献标识码:** A **国家标准学科分类与代码:** 120.1099

Quantitative gas analysis using Fourier transform infrared spectroscopy method

Zhu Jun^{1,2}, Liu Wenqing¹, Liu Jianguo¹, Lu Yihuai¹, Gao Minguang¹, Xu Liang¹

(1 Key Lab. of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China;

2 Institute of Electronic Science & Technology, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: Fourier transform infrared spectroscopy method was applied to quantitative gas analysis of CO and CO₂. The infrared transmittance spectra of these two kind of measured gases were acquired using infrared spectrometer system. Nonlinear least square algorithm was used to fit the measured transmittance spectra based on the infrared spectra data in standard HITRAN database and the concentrations of the measured gases were retrieved. The relative error of CO transmittance spectra measurement result for a closed sample cell is smaller than 5%; and the relative error of CO₂ transmittance spectra measurement result for open path is smaller than 1%. Experimental results show that the quantitative gas concentration analysis method based on FTIS is feasible.

Key words: FTIR spectrometer; transmittance spectra; instrumental line shape; nonlinear least-square fit

1 引 言

气体分析的傅里叶变换红外光谱学方法在信噪比和光谱分辨率上具有明显的优势, 使得探测极限降低便于识别吸收组分。20 世纪 70 年代初以来, 国外红外傅里叶变换 (FTIR) 大气测量的数量和范围稳步增加, 主要集中在地球表面环境空气的测量、大气遥感以及红外发射测量等几个方面^[1-4]。鉴于国外 FTIR 光谱技术的快速发

展以及国内在该领域的应用需求, 近年来国内也开始利用商用 FTIR 系统或自行研制 FTIR 光谱仪进行光谱分析和大气环境监测等方面的研究。

随着计算机技术的发展, FTIR 光谱仪与计算机系统相结合可以在很宽的波数范围内对气体组分进行现场分析, 测量具有非接触性和非破坏性, 通过数据分析处理软件可以在几秒钟或几分钟时间完成气体信息的获取与定量分析。本文将 FTIR 方法应用到 CO 和 CO₂ 2 种气体的测量分析中, 利用样品池测量 CO 气体在 2 000 ~ 2 250 cm⁻¹

波数范围的红外吸收光谱;在开放光路中近距离测量干洁大气中 CO_2 的红外吸收光谱,测量分析的波段选择在 $2\,000 \sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围,通过将测量光谱与计算光谱进行非线性最小二乘拟合,直到二者之间的残差收敛到可以接受的最小量,最终得到气体的浓度信息。

2 FTIR 方法的基本原理

在红外大气窗口 $3 \sim 5\ \mu\text{m}$ 、 $8 \sim 12\ \mu\text{m}$ 有特征吸收光谱的分子都可以采用 FTIR 方法对其浓度进行探测。FTIR 光谱仪系统的工作原理如图 1 所示,红外光源经准直后成平行光出射,经过一定的光程穿过待测气体,透射光由入射光阑进入干涉仪后会聚到红外探测器上,由探测器测量得到干涉图,经 FFT 得到气体成分的光谱信息。光谱分析可以采用各种算法,基本的算法是对吸收光谱和实验室参考光谱进行最小二乘拟合,参考光谱最好是采用同样的光谱仪在相同分辨率条件下对标准浓度气体测量得到的光谱。本文采用非线性最小二乘拟合算法,参考光谱选用通过标准数据库 HITRAN 计算得到的光谱,将实测的气体透过率光谱与参考光谱进行最佳拟合,通过 PC 机输出光谱的定量分析结果。

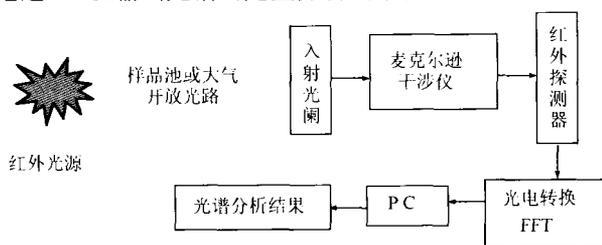


图 1 FTIR 光谱仪系统工作原理图

Fig. 1 Schematic diagram of FTIR measurement system

3 透过率光谱的获取与定量分析

3.1 透过率光谱的获取

在实验室和开放光路测量气体的透过率光谱时,采用标准面源黑体作为光源,且保证其充满光谱仪视场。在密闭样品池测量时,抽空的样品池放置于红外光源与光谱仪之间,测量此时的辐射光谱作为背景值 $L_{BB}(T, \nu)$;然后向样品池中依次充入不同浓度的样品气体,测量光源透过被测气体的辐射光谱 $L_{CAS}(\nu)$,透过率光谱 $\tau(\nu)$ 表示为:

$$\tau(\nu) = L_{CAS}(\nu) / L_{BB}(T, \nu) \quad (1)$$

开放光路测量气体的透过率光谱时,设置黑体的温度为 363 K 使其保持稳定,保证黑体充满视场,近距离测量得到的相对辐射强度谱如图 2 实线所示,测量波段选择在 $2\,000 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围,图中在 $2\,350\text{ cm}^{-1}$ 附近存

在明显的 CO_2 红外特征吸收,通过非线性拟合修正大气中的 CO_2 红外吸收,修正后的辐射强度谱如图 2 中虚线所示,计算出该波段红外光源辐射强度及其修正光谱的比值,得到大气中 CO_2 的透过率光谱。

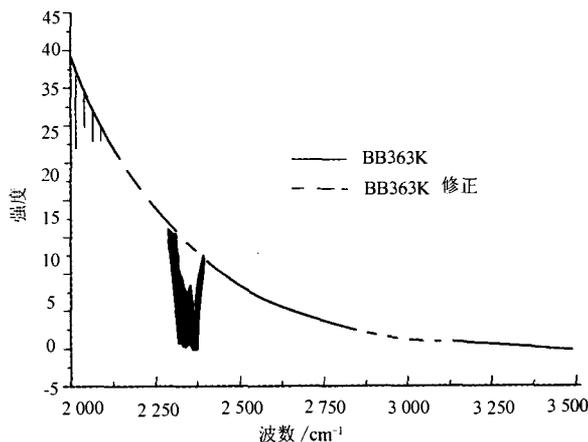


图 2 红外光源辐射强度及其修正光谱

Fig. 2 Measured and corrected radiation intensity spectra of infrared source

3.2 NLLS 算法

非线性最小二乘算法^[5-6] (nonlinear least square, NLLS)适用于开放光路或密封池测量时的气体浓度反演。在不服从 Beer 定律的情况下该方法具有独特的优势,它不需要假定浓度和测量的吸收之间满足线性关系。采用这种方法每次拟合迭代必须重新计算光谱,算法在迭代中调整各峰的几个变量以减小计算值和测量数据之间的方差 χ^2 ,当其值减小到小于给定值时结束光谱的迭代计算。

$$RMS = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (m_i^2 - fit_i^2)}}{N} \quad (2)$$

式中: RMS 为拟合与测量光谱的均方根误差; m_i 为单点的测量数据; fit_i 为单点的拟合数据; N 为拟合区域中数据点数。

3.3 仪器线型函数

在测量红外光谱时,只有当谱线线宽远远大于仪器线宽时才可以忽略仪器线型函数的影响;而当谱线线宽与仪器线宽相当时必须考虑仪器线型函数的影响。在实际的 FTIR 光谱测量过程中,光谱是通过对于干涉图进行傅里叶变换得到的,所以首先要通过干涉仪测量干涉图,而形成干涉图的光程差是有限的,设最大光程差为 L ,那么光程差的变化范围为 $-L \leq x \leq L$ 。上述过程等效于无限长干涉图乘以矩形函数得到实际测量的干涉图表示为:

$$I_{meas}(x) = I(x) \cdot \Pi\left(\frac{x}{2L}\right) \quad (3)$$

式中: $I_{\text{meas}}(x)$ 为实际测量的干涉图; $I(x)$ 为无限长的理论干涉图; $\Pi(\frac{x}{2L})$ 为矩形函数。对式(3)进行傅里叶变换可以得到测量光谱 $B_{\text{meas}}(\nu)$:

$$B_{\text{meas}}(\nu) = \text{FT}[I_{\text{meas}}(x)] = \text{FT}[I(x) \cdot \Pi(\frac{x}{2L})] =$$

$$\text{FT}[I(x)] \otimes \text{FT}[\Pi(\frac{x}{2L})] = B(\nu) \otimes 2L \text{sinc}(2L\nu) \quad (4)$$

式中: \otimes 表示卷积运算, 式(4)表明由于有限光程差而引起的仪器函数为 $2L \text{sinc}(2L\nu)$, 它与最大光程差和光谱的波数大小有关。式(4)的卷积运算过程如图3所示, 其中图3(a)为具有洛伦兹线型的真实谱线; 图3(b)为矩形截断函数所对应的仪器线型函数; 图3(c)为真实谱线与仪器线型函数卷积之后的测量谱线。

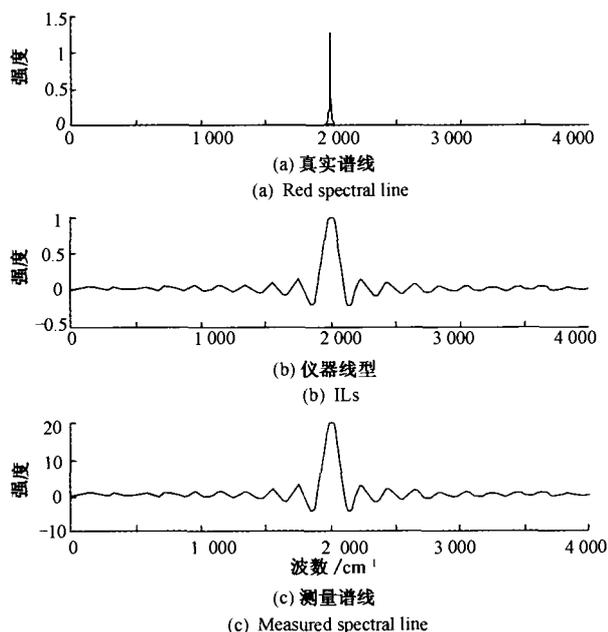


图3 真实谱线与仪器线型函数卷积

Fig. 3 Convolution of real spectral line and ILs function

图3(b)中的仪器线型函数的旁瓣非常明显, 它导致图3(c)中实际测量的单条谱线的旁瓣也非常明显。为了减弱测量谱带中谱线之间旁瓣的相互干扰, 商用 FTIR 光谱仪中的仪器线型函数通常采用 Norton-Beer 等切趾函数的傅里叶变换形式。

3.4 透过率校准集的生成

为了得到透过率谱的参考光谱, 根据分子光谱数据库 HITRAN 中不同温度下的分子线强^[7], 首先计算得到给定温度下的分子吸收截面; 然后计算相应分子的吸光度光谱 $A(\nu)$; 再根据该吸光度光谱可以得到相应的透过率光谱 $\tau(\nu)$:

$$\tau(\nu) = \exp[-A(\nu)] = \exp[-K(\nu) \cdot C \cdot L] \quad (5)$$

式中: $K(\nu)$ 为分子吸收截面; C 为气体浓度; L 为光程。

计算得到的不同浓度的 CO 透过率光谱与仪器线型函数作卷积可以得到参考光谱, 它可以仿真相同实验条件下的测量光谱。

4 实验测量结果与分析

CO_2 、 CH_4 、 N_2O 和 CO 等4种气体在干洁空气中是非常重要的红外吸收大气痕量气体, 具有典型的混合比, 各自大约为 $360 \mu\text{mol/mol}$ 、 $1.7 \mu\text{mol/mol}$ 、 310nmol/mol 和 $50 \sim 100 \text{nmol/mol}$ 。其中 CO_2 是非常重要的温室气体, 而 CO 在大气背景的光化学反应中起关键作用。由于近距离开放光路的 FTIR 光谱测量与分析无法达到 100nmol/mol 数量级, 而可以达到 $100 \mu\text{mol/mol}$ 数量级, 因此考虑采用密闭样品池测量分析 CO 的红外光谱^[8], 对于干洁大气中的 CO_2 采用开放光路测量分析。

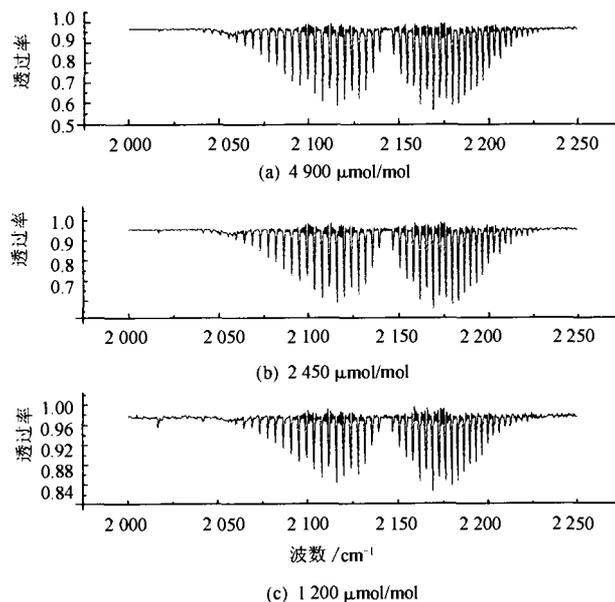


图4 不同浓度 CO 透过率光谱测量结果

Fig. 4 Measurement of transmittance spectra of different CO concentration

利用 Bomem MR154 光谱仪, 采用低噪声电平液氮制冷的 InSb 探测器, 它具有微秒数量级的响应时间, 探测率达到 $10^{10} \sim 10^{11} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 数量级, 在测量过程中必须注意该探测器在光的高电平处有可能饱和, 通过调节光学阵列以减小总的光通量, 只允许在感兴趣的光谱范围的能量通过。实验中选择光谱仪的分辨率要适中, 因为分辨率的提高是以降低信噪比为代价的。在实验中分辨率设定为 1cm^{-1} 进行气体透过率光谱的测量计算。在室温为 27°C 的条件下, 在样品池中配制了 $4900 \mu\text{mol/mol}$ 、 $2450 \mu\text{mol/mol}$ 、 $1200 \mu\text{mol/mol}$ 的 CO 气体, 分别以设定温度的黑体作为背景, 用 FTIR 光谱仪测量得到对应不同浓度

气体的透过率光谱如图 4 所示。运行光谱拟合分析软件将测量的 CO 气体透过率光谱与计算的光谱进行拟合,得到的定量分析结果如表 1 所示。

表 1 CO 气体浓度反演值与实际值的比较
Table 1 Retrieved and actual value of CO concentration

| 实际值 $\mu\text{mol/mol}$ | 反演值 $\mu\text{mol/mol}$ | RMS (%) | MRE (%) |
|----------------------------|----------------------------|------------|------------|
| 4 900 | 4 988.7 | 0.778 | 1.810 |
| 2 450 | 2 540.6 | 0.360 | 3.697 |
| 1 200 | 1 142.5 | 0.105 | 4.792 |

表 1 中第 1 列为待测 CO 气体的实际浓度;第 2 列为通过光谱拟合得到的反演浓度值;第 3 列数值为光谱拟合结束后的均方根误差,浓度反演值的平均相对误差如表 1 中第 4 列所示,在无需校准气体测量的情况下,依靠参考光谱的计算,经过多次实验得到气体浓度信息反演的平均相对误差小于 5%,误差主要是在取样配气与透过率光谱测量过程中产生。

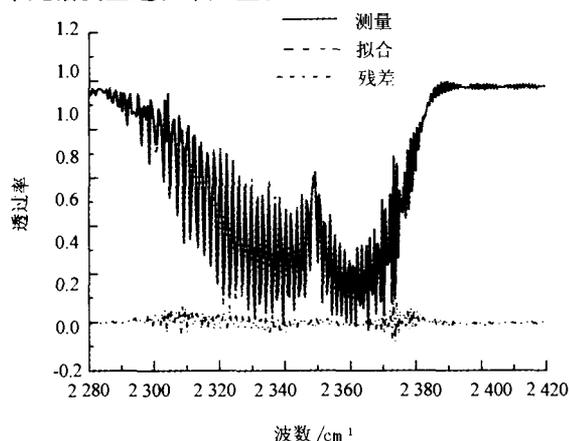


图 5 干洁大气中 CO₂ 透过率光谱拟合结果

Fig. 5 Fitting results of CO₂ transmittance spectra of clean and dry air

干洁大气中 CO₂ 的红外特征吸收存在于 2 350 cm⁻¹ 附近。图 5 为 FTIR 光谱仪靠近红外光源测试时的 CO₂ 透过率光谱,测量分析的波段范围为 2 280 ~ 2 420 cm⁻¹,图 5 中实线为零距离测量时的 CO₂ 透过率谱,它的最小值为 0.02;虚线为对该测量光谱进行非线性最小二乘拟合以后的光谱;测量光谱与拟合光谱相比较的残差的最大值为 0.08。残差产生的原因是由于噪音电平在测量中的不确定,大约存在 1% 的误差;另外,由于红外辐射源的变化引起红外辐射强度测量的误差约为 1%。拟合开始时切趾码选择为弱 Norton-Beer,光谱分辨率为 1 cm⁻¹,光谱拟合后得到 CO₂ 的浓度值为 360.33 $\mu\text{mol/mol}$,均方根误差为 0.764 5%。

在测量过程中,影响测量精度的因素有很多,如仪器本身的性能和实验安排等,仪器的性能因素包含了杂光影响、探测器、电子电路的稳定性等,样品池测量时杂光的影响相对于开放光路测量时较小;开放光路测量实验中,定量分析的精度决定于透过率测量计算的精度,近距离测量时认为红外光源与光谱仪基本对准,不需要额外添加光源准直装置,本文在后续的长光程开放光路气体监测分析中,通过附加光路的改进提高测量的精度,降低气体浓度的检测下限。

5 结 论

FTIR 方法的应用具有快速、可以再生和灵活方便等特点,能对多组分同时进行测量分析。开放光路测量方法可以避免气体取样的复杂处理过程及带来的误差,它是定量分析各种污染气体组分的有效手段,在环境监测以及相关领域具有重要的应用价值。

参考文献

- [1] HERGET W F, BRASHER J D. Remote measurement of gaseous pollutant concentrations using a mobile Fourier transform interferometer system [J]. *Appl. Opt.*, 1979, 18: 3404-3420.
- [2] BIERMANN HW, TUAZON E C, WINER A M, et al. Simultaneous absolute measurements of gaseous nitrogen species in urban ambient air by long path infrared and ultraviolet-visible spectroscopy [J]. *Atmos. Environ.*, 1988, 22: 1545-1554.
- [3] SCHAEFER K, HAUS R, HELAND J, et al. Measurements of atmospheric trace gases by emission and absorption spectroscopy with FTIR, Ber. Bunsen-Ges [J]. *Phys. Chem.*, 1995, 99(3): 405-411.
- [4] ESLER M B, GRIFFITH D W T, WILSON S R, et al. Precision trace gas analysis by FTIR spectroscopy 1. simultaneous analysis of CO₂, CO, CH₄ and N₂O in air [J]. *Anal. Chem.*, 2000, 72(1): 206-215.
- [5] NIPLE E. Nonlinear least squares analysis of atmospheric absorption spectra [J]. *Appl. Opt.*, 1980, 19(20): 3481-3490.
- [6] BENNER D C, RINSLAND C P, DEUI V M, et al. A multispectrum nonlinear least squares fitting technique [J]. *RADIAT J U S, Transfer.* 1995, 53(6): 705-721.
- [7] ROTHMAN L S, RINSLAND C P, GOLDMAN A, et al. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation) [J]. 1996 Edition. *Radiat J Q S, Transfer.* 1998, 60: 665-710.
- [8] ZHU J, LIU W Q, LIU J G, et al. Application of FTIR

spectra fitting method in retrieving gas concentrations[J].
Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 25 (10):
1573-1576.

作者简介



朱军,女,1968年生,博士,副教授,毕业于中国科学院安徽光学精密机械研究所,主要研究方向为光信息处理与仪器测量分析等。

电话:0551-5579420; E-mail: clgzicyq@mail.hf.ah.cn

Zhu Jun, Female, born in 1968, Vice-Professor, PhD, Graduated from Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. Main interests are optics information processing, spectroscopic methods for trace gases measurements and analysis.
Tel: +86-551-5579420; E-mail: clgsjcyq@mail.hf.ah.cn

刘文清,男,1954年生,博士,毕业于中国科技大学,研究员、博士生导师,主要研究方向为环境光学特性、有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术研究。

地址:合肥市 1125 信箱,230031

E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

Liu Wenqing, Male, born in 1954, PhD, graduated from University of Science Technology of China, professor, supervisor of PhD candidates. Director of center for environment optics and remote sensing technology, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Main interests are environmental optics, spectroscopic methods for trace gases and new environmental pollution monitoring technology.

Address: Box 1125, Anhui, Hefei 230031, P. R. China

E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn