

基于非色散紫外算法的一氧化氮气体检测与分析

彭冉, 刘文清, 方武, 孙友文

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

摘要 提出了一种基于非色散紫外(NDUV)算法, 利用光电二极管阵列(PDA)探测器和光谱仪检测一氧化氮气体的分析方法。通过对比分析不同积分次数下一氧化氮吸收谱和无吸收谱内不同波长宽度的总光强, 引入光源影响因子 F 和吸收谱因子 B , 得到吸光度与浓度的拟合方程及相关系数。结果表明, 采用合适的拟合阶数、拟合波长宽度和分析方法, 吸光度与浓度的二阶拟合相关系数可达 0.999 9 以上, 通过拟合方程所获得的待测气体浓度与标准值浓度的误差在 3% 以内。

关键词 一氧化氮浓度; 非色散紫外; 光源影响因子; 吸收谱因子

中图分类号: O433.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)12-3381-04

引言

随着工业经济的不断发展, 各种污染物在大气中的含量不断增加, 给人类健康带来极大的危害, 其中汽车尾气中的 NO 等氮氧化物为主要污染物之一。国内主要利用 DOAS 等方法对汽车尾气中的 NO 等氮氧化物进行监测, 而国外对汽车尾气中 NO 的监测和分析主要利用非色散紫外等技术。

非色散紫外(non-dispersive ultra-violet, NDUV)技术, 是一种通过滤光片对入射光进行滤光, 以获取待测气体在紫外波段中的特征吸收波段, 再将特征吸收波段的光通过分光仪分成两束, 分别送入样品池和参考池, 然后通过两个探测器对光强度进行探测, 最后通过基于 Lambert-Beer 定律的双除法运算处理技术来获得待测气体浓度的光学技术^[1-5]。我们就 NO 的测量与分析提出了一种基于 NDUV 算法的新方法——PDA“双通道”法。

1 实验部分

1.1 装置

实验装置由光源、样品池、采集系统和数据分析系统组成。光源采用氙灯, 用于产生紫外波段的光信号; 光信号通过样品池后, 进入到采集系统(由 PDA、自制光谱仪和采集电路组成), 获取并保存光谱数据后, 由数据分析系统对数据进行分析。

1.2 测量原理

NDUV 技术测量待测气体浓度的基本原理是朗伯比尔(Lambert-Beer)定律

$$A = \ln(I_L/I_G) = \beta cL \quad (1)$$

其中, A 为吸光度, I_G 为经过待测气体后的透射光强度, I_L 为发射光强度, β 为待测气体的吸光系数(对于某一特定气体, 该系数为定值), L 为光信号在待测气体中的光程, c 为待测气体的浓度。由于气体的吸光度暗含目标气体的浓度信息, 从而由朗伯比尔定律就可以通过待测气体的吸光度获知气体浓度的大小^[6-9]。

1.3 方法

PDA“双通道”法: 在接收到的光谱强度信息中, 将待测气体发生吸收现象的波段 $\Delta\lambda_A$ 所对应的总光强类比于 NDUV 分析方法中通过样品池的光信号所对应的总光强, 将无吸收现象发生的波段 $\Delta\lambda_{NA}$ 所对应的总光强类比于 NDUV 分析方法中通过参考池的光信号所对应的总光强。对于波段 $\Delta\lambda_{NA}$ 所对应的强度, 引入光源影响因子 $F = I_{GNA}/I_{LNA}$, 其中 I_{GNA} 为光信号通过充有待测气体的样品池后, 该波段内某一波长宽度 $\Delta\lambda_{Uw}$ 内的总光强; I_{LNA} 为光信号通过充有 N_2 的样品池后, 相应波长宽度 $\Delta\lambda_{Uw}$ 内的总光强。对于波段 $\Delta\lambda_A$, 引入吸收谱因子 $B = I_{LA}/I_{GA}$, 其中 I_{LA} 为光信号通过充有 N_2 的样品池后, 该波段内某一波长宽度 $\Delta\lambda_w$ 内的总光强; I_{GA} 为光信号通过充有待测气体的样品池后, 相应波长宽度 $\Delta\lambda_w$ 内的总光强。该分析方法下的 Lambert-Beer 定律, 即待测气体的吸光度与浓度的关系可修正为

$$A = \ln(I_L/I_G) = \ln[(I_{LA}/I_{GA}) * (I_{GNA}/I_{LNA})] = \beta cL \quad (2)$$

收稿日期: 2012-05-28, 修订日期: 2012-08-10

基金项目: 国家高技术研究发展(863 计划)项目(2009AA083006)和国家自然科学基金项目(60808034)资助

作者简介: 彭冉, 1988 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: rpeng@aiofm.ac.cn

即

$$A = \ln(B * F) = \beta cL \quad (3)$$

1.4 数据处理

1.4.1 数据来源

对背景谱进行多次采样后,启动氙灯光源;待氙灯光源稳定一段时间后,向样品池中通入氮气,以对氙灯灯谱进行多次采样;然后向样品池中依次由低到高充入不同浓度的 NO/N₂ 标准气体,每次换气前,均通入 N₂ 对样品池进行“清洗”;数分钟后,设定合适的积分时间和积分次数,开始对不同积分次数下各浓度待测气体的光谱数据进行多次采样。(各光谱数据采样时的积分时间保持不变(114 ms),积分次数(分别为 10 次、30 次、60 次、80 次和 100 次))

1.4.2 数据分析

对所得的大气谱与灯谱数据取平均并进行背景谱扣除后,导入到 Origin 里即可得图 1 所示的光谱重叠图(以积分次数为 30 次时为例)。此图有两个明显的吸收峰,从左到右分别对应于 NO 215 和 226 nm 附近的吸收峰。

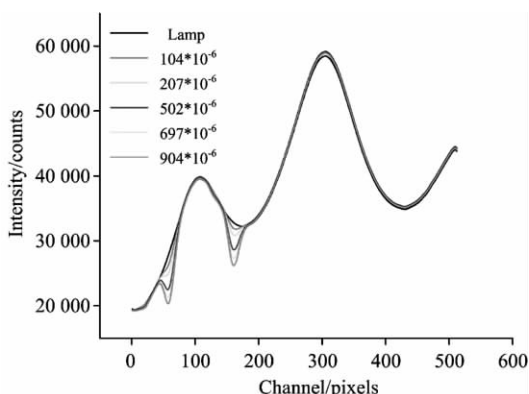


Fig 1 Overlap of gas and lamp subtracting background spectra

不考虑光源强度的变化,即不考虑光源影响因子 F , 直接利用 Lambert-Beer 定律对大气谱与灯谱在吸收峰附近的强度进行计算时(以对 215 nm 附近的吸收峰进行处理为例),在不同积分次数、不同拟合波长宽度(采样系统中所采用的 PDA,其每个通道所对应的波长宽度约为 0.1069 nm)下吸光度与浓度的二阶和三阶拟合相关系数如图 2 所示。从图中可以看出,随着选取的波长宽度的增加,二阶拟合和三阶拟合的相关系数整体呈下降趋势;二阶拟合各波长宽度、各积分次数内的相关系数均要高于三阶拟合所对应的相关系数;当积分次数为 30 次时,相关系数最高。也就是说,在当前实验条件下,不考虑光源影响因子时,吸光度与浓度的最佳拟合波长宽度约为 0.32 nm,最佳拟合方式为二阶拟合,最佳积分次数为 30 次。

考虑光源强度的变化,即考虑光源影响因子 F 时,在 Origin 中,对图 1 所示光谱图进行分析可知,在第 190 通道到第 250 通道的范围(约从 229.6652~236.0811 nm)内,各大气谱与灯谱的强度变化趋势相一致,且各大气谱强度近似相同,如图 3 所示。我们将该通道范围内的光谱称为“无吸收谱”或“参考谱”,并将其作为判定光源影响因子 F 大小的唯

一参考。

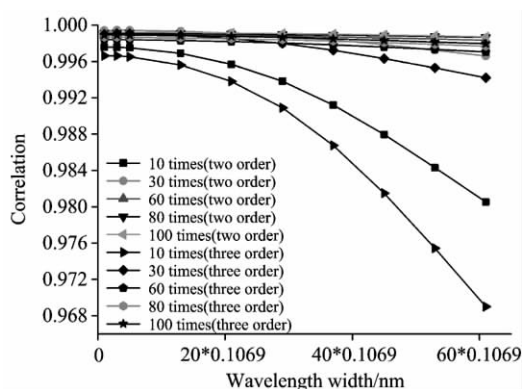


Fig 2 Change rule of fitting correlation coefficient related to absorbance and concentration around 215 nm absorption peak when ignoring light source impact factor (T times and O order represent the integral number and fitting order(same as below))

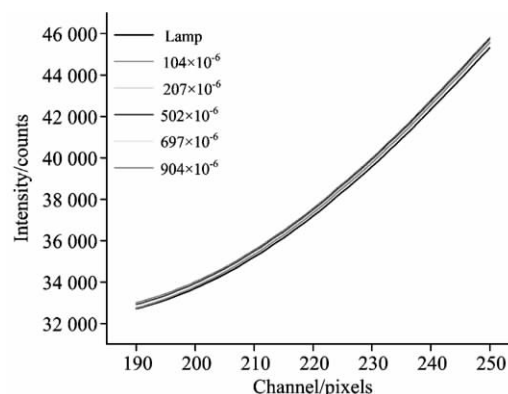


Fig 3 Non-absorption spectra of gas spectrum

对 215 nm 附近吸收峰进行分析(以积分次数为 30 次为例)。

取第 29 通道到第 89 通道(约从 212.4489~218.8649 nm)范围内的光谱作为 NO“吸收谱”,并将该吸收谱中特定波长宽度内大气谱与灯谱的总强度作为判定吸收谱因子 B 大小的唯一参考。

通过计算,可获得不同浓度、不同积分次数下吸收谱因子 B 和光源影响因子 F 的值。依据修订的 Lambert-Beer 定律(2),由吸收谱因子 B 和光源影响因子 F 即可获得不同浓度、不同拟合波长宽度下的吸光度 A ,然后对吸光度 A 与待测气体的标准浓度值在 Origin 里进行一阶、二阶和三阶拟合后,可得如图 4 所示的在不同积分次数、不同拟合波长宽度下拟合相关系数的变化规律图。

从图中可以看出,一阶拟合同二阶拟合、三阶拟合相比,相关系数要差很多;二阶拟合的相关系数均在 0.99 以上。

因此,对 226 nm 附近吸收峰进行相同分析时,我们只考虑吸光度与待测气体标准浓度的二阶拟合和三阶拟合。图 5 所示为在不同积分次数、不同拟合波长宽度(以 226 nm 附

近吸收峰为中心)下各浓度二阶拟合和三阶拟合相关系数的变化规律图。结合 215 nm 附近吸收峰的变化规律图可知,随着选取的拟合波长宽度的增加,二阶拟合的相关系数整体呈下降趋势;二阶拟合各拟合波长宽度内的相关系数与三阶拟合相对应波长宽度内的相关系数相比,均要高;累加次数为 30 次时,相关系数最高。也就是说,在当前实验条件下,考虑光源影响因子时,吸光度与浓度的最佳拟合波长宽度约为 0.106 9 nm,最佳拟合方式为二阶拟合,最佳积分次数为 30 次。

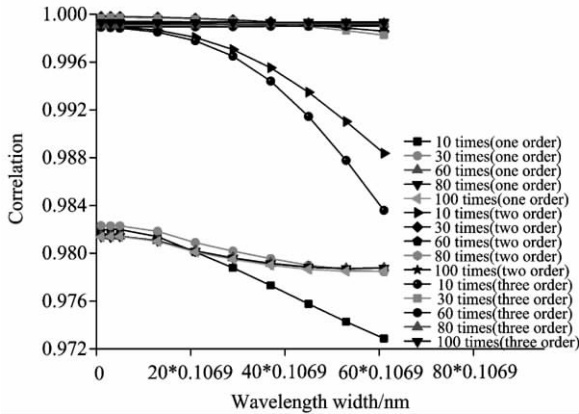


Fig. 4 Change rule of fitting correlation coefficient related to absorbance and concentration around 215 nm absorption peak when considering light source impact factor

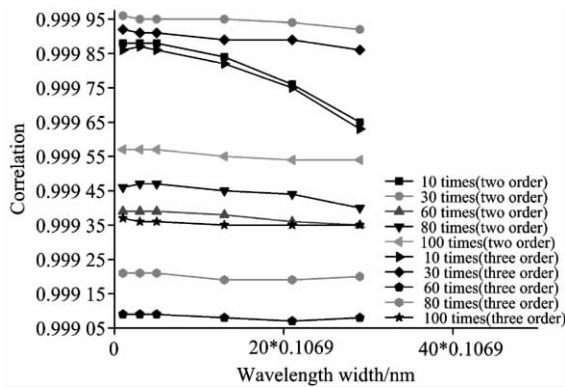


Fig 5 Change rule of fitting correlation coefficient related to absorbance and concentration around 226 nm absorption peak when considering light source impact factor

2 结果与讨论

对光源影响因子的不同考虑情况来看,在当前实验条件下,可得出如下几点实验结果。

- (1)考虑光源影响因子 F 时的相关系数均要比不考虑光源影响因子时的相关系数高;
- (2)NO 气体的最佳拟合波峰为 226 nm 附近的吸收峰;
- (3)对 NO 吸收谱光强进行计算时的最佳波长宽度为 0.106 9 nm,即吸收峰所在的通道位置;
- (4)吸光度与浓度的最佳拟合方式为二阶拟合,拟合方程为 $c=5\ 642.236\ 8 * A^2 + 2\ 651.323 * A - 5.897\ 6$ 。

2.1 误差分析

通过两种方式对测量结果进行误差分析。

方式 1: 将上述所得最优拟合方程反推用于拟合 NO 标准气体的浓度,再将所得浓度与标准值进行比较,可得如表 1 所示的浓度差值与误差。从本表可以获知,实测浓度与标准浓度之间误差和差值(实测浓度与标准浓度的绝对差值)都很低。

Table 1 Difference and error of each concentration obtained by using the optimal fitting equation (The concentrations listed in the table are used to calculate error)

浓度	104×10^{-6}	207×10^{-6}	502×10^{-6}	697×10^{-6}	904×10^{-6}
差值(10^{-6})	0.630 2	1.340 4	1.952 5	1.759 1	0.516 9
误差/%	0.606 0	0.647 6	0.388 9	0.252 4	0.057 2

方式 2: 在上述所得的最优拟合条件下,对实验气体中任意四种待测气体的吸光度与浓度进行拟合,然后根据所得的拟合方程(相关系数均在 0.999 9 以上),分别对未参与拟合的 NO 气体的浓度进行计算,与标准值相比后,可得如表 2 所示的差值和误差。从表 2 可以看出,测量误差均在 3% 以内。

Table 2 Difference and error of each concentration obtained by using the optimal fitting (The concentrations listed in the table are used to calculate error)

浓度	104×10^{-6}	207×10^{-6}	502×10^{-6}	697×10^{-6}	904×10^{-6}
差值(10^{-6})	2.827 2	2.194 8	4.779 3	2.797 2	3.960 3
误差/%	2.718 5	1.060 3	0.952 1	0.401 3	0.438 1

2.2 理论分析

对最优拟合条件可作如下理论分析:

(1)拟合波峰位置的确定可从两个方面进行分析: PDA 的响应特性和光学材料的光学特性。由 PDA 的相应参数并结合图 6 所示 PDA 对各波长的响应曲线可知,226 nm 处的响应特性比 215 nm 处的响应特性好。光学材料的光学特性。在紫外波段,长波紫外的光学特性优于短波紫外。

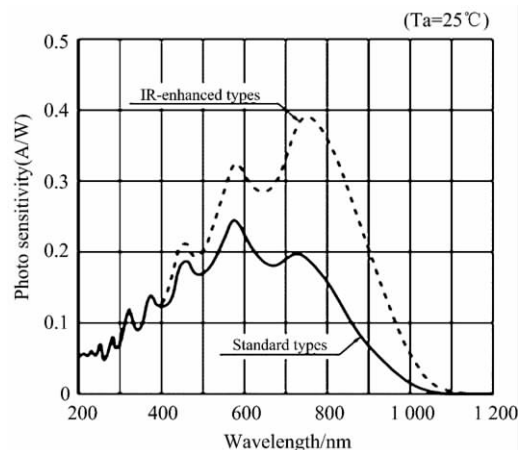


Fig 6 Response curve of PDA for different wavelength

(2) 波长拟合宽度。通常情况下, 待分析气体的吸收峰宽度越窄, 其所受外界的干扰就越小。

(3) 考虑光强影响因子 F 。光源所发出的光强受温度、电压稳定性等外界因素的影响较大, 因而在测量灯谱和大气谱时, 虽然光源发出的光谱形状不变, 但同一通道位置的强度不相同。因此引入光强影响因子 F , 可在一定程度上减少光源引起的漂移。

3 结 论

基于 NDUV 算法的 NO 检测与分析方法, 即 PDA“双通道”法, 采用 NDUV 双除法运算的信号处理技术, 引入光源

影响因子 F 和吸收谱因子 B , 并利用 PDA 与光栅来获取吸收峰特定波长宽度内的光谱信息, 可以很好的实现 NO 浓度的测量, 并且在最优拟合条件下, 其相应吸光度与浓度的拟合相关系数可达 0.999 9 以上, 标准气体的测量误差可在 3% 以内。并且, 由于最佳拟合通道为吸收峰所在的单通道, 因而其它气体对 NO 的测量干扰很小。

值得注意的是, PDA“双通道”法的分析过程, 是基于 NO 吸收峰在 PDA 上通道位置的恒定来进行的, 因而实验过程中对实验装置中样品池、光谱仪和 PDA 的固定至关重要。不过, 对于更换设备后的算法校准, 可通过获取吸收峰在特定实验仪器上的通道位置来进行修正。

References

- [1] Shuaibov A K, Minya A I, Gomoki Z T, et al. Technical Physics, 2010, 55(8): 1222.
- [2] Shuaibov A K, Grabovaya I A, Gomoki Z T, et al. Technical Physics, 2009, 54(12): 1819.
- [3] Lou X T, Somesfalean G, Zhang Z G, et al. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2009, 94(4): 699.
- [4] Young June Hong, Sung Hee Lee, Han Sup Uhm, et al. Current Applied Physics, 2011, 11(5, Supplement): S177.
- [5] SICK (Beijing) instrument Co., Ltd (西克麦哈克(北京)仪器有限公司). Process(流程工业), 2010, (19): 28.
- [6] Williams K G, et al. Exhaust Gas Analyzer US Pat. 5811812, 1998-09-22.
- [7] Dirk Appel Gaston E, Marzoratti Shrikrishna H, Nabar Robert F. Mouradian. Gas Analyzer System. US Pat. US/2009/0213380 A1, 2009-08-27.
- [8] SUN You-wen, LIU Wen-qing, WANG Shi-mei, et al(孙友文, 刘文清, 汪世美, 等). Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程), 2012, 41(4): 1062.
- [9] Stephens B B, Miles N L, Richardson S J, et al. Atmospheric Measurement Techniques, 2011, 4: 12.

Measurement and Analysis of Nitric Oxide Gas Based on the Algorithm of Non-Dispersive Ultra-Violet

PENG Ran, LIU Wen-qing, FANG Wu, SUN You-wen

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

Abstract Using photodiode array (PDA) detector and spectrometer, a method on the basis of algorithm of nondispersive ultraviolet (NDUV) is described to measure and analyze nitric oxide (NO) gas. With the introduction of light source impact factor and absorption spectrum impact factor, fitting equation and correlation coefficient between absorbance and concentration was acquired through comparative analysis on the total intensity of nitric oxide absorption and non-absorption spectrum, which are collected in different integration times and within different wavelength width. The results show that second order fitting correlation coefficient related to absorbance and concentration is above 0.999 9 and the error of concentrations between the concentration calculated by fitting equation and the standard concentration is less than 3% through using suitable fitting order, fitting wavelength width and analysis method.

Keywords Nitric oxide concentration; Non-dispersive ultra-violet; Light source impact factor; Absorption spectrum impact factor

(Received May 28, 2012; accepted Aug. 10, 2012)