DOI: 10.3724/SP.J.1096.2011.00580

气体样品傅立叶变换红外光谱定量分析的误差研究

刘便霞 邵利民*
(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘 要 通过分析牧场附近的大气傅立叶变换红外(FT-IR)光谱中 NH_3 的浓度, 系统研究了气体样品 FT-IR 光谱定量分析的误差; 分析了不同精度要求下的定量方法及其实现。选择 63 个实测光谱作为分析对象, 其中 NH_3 的浓度分布在 0~ 1400 mmol·mol^{-1}·m。定量分析采用 3 个 NH_3 参考光谱, 浓度分别为 40, 700 和 1300 mmol·mol^{-1}·m。结果表明, 基于单一参考光谱的定量分析在精度要求不高(如相对误差小于 5%)时仍有实用价值, 而且简单易行, 但其适用范围会随定量精度要求的提高而变窄, 直到无效。借助一个高光谱分辨率(0.125 cm^{-1})的参考光谱, 通过迭代求得待测组分较准确的浓度。研究表明, FT-IR 光谱分析的优越性在于只需要一个高分辨率的参考光谱即可得到一系列不同浓度的低分辨率参考光谱, 方便在定量分析中使用多个参考光谱。本研究为气体样品 FT-IR 定量分析的规范提供了一定的思路和参考。

关键词 红外光谱; 气体样品; 定量误差

1 引 言

气体分析的傅立叶变换红外(FT-IR)光谱学方法在信噪比和光谱分辨率方面具有明显的优点, 测量方式为非破坏性而且能够进行遥感, 方法的检出限低而且选择性高[1]。20 世纪 70 年代初, 傅立叶变换红外大气测量的研究主要集中于地球表面环境空气的测量[2~4]。近年来, 开展了 FT-IR 在大气分析和环境监测等方面的研究[5~8]。FT-IR 光谱测量在定性分析方面应用较广, 但在有些情况下, 需要准确获得被测组分较准确的浓度[9], 因此对 FT-IR 定量分析的质量有较高要求。

FT-IR 定量分析的基础是 Beer 定律, 但其适用范围有限。如果吸光度-浓度关系符合 Beer 定律所描述的线性时, 只用一个参考光谱即可准确定量; 但吸光度过高会导致明显的非线性, 这种定量方法会产生显著的误差。解决该问题比较经典的方法是通过工作曲线进行定量。制作一个有效的工作曲线需要多个不同浓度的参考光谱, 但在一般谱图库中, 同一组分的不同浓度的参考光谱的数量相当有限。美国环境保护署(US-EPA)网站上提供的图谱库[10]中, 对每个组分最多只提供 4 个不同浓度的参考光谱, 依据这样的谱图库难以获得可靠的工作曲线。如果不借助谱图库, 通过自测参考光谱来制作工作曲线也有一定难度, 因为气体样品不易控制, 例如 US-EPA 网站上提供的 NH_3 参考光谱就被发现存在错误[11]。在一般实验室条件下气体样品的参考光谱测量就更容易出现误差。

减小 FT-IR 定量分析误差的另一种方法是使用高光谱分辨率。在高光谱分辨率的情况下, Beer 定律具有更大的线性范围[12~17]。Ramsay 发现[16], 当分辨率参数(小数值表示高分辨率)小于 0.2 时, 吸光度小于 0.7, 符合 Beer 定律。Anderson 等[17]发现, 在分辨率参数小于 0.2 时, 使用 Nortor-Beer (medium) 切趾函数, 线性范围会扩大到吸光度小于 5。高分辨率光谱测量的缺点是仪器要求高, 测量时间长以及噪声影响显著。一般不直接应用该方式进行定量分析, 而是充分利用高分辨率下 Beer 定律具有更大线性范围的事实, 通过一个高分辨率参考光谱, 计算出一系列不同浓度的低分辨率参考光谱供定量分析使用。

本研究通过分析大气 FT-IR 光谱中 NH_3 的浓度, 系统研究了气体 FT-IR 光谱定量分析的误差, 分析了不同精度要求下的定量方法及其实现。结果表明, 定量精度要求不高时, 单一参考光谱仍有实用价值, 而且简单易用。随着定量精度要求的提高, 单一参考光谱的适用范围逐渐变窄, 直到无效; 这种情况下, 需要借助一个较为复杂的迭代过程求得待测组分的浓度。

2010-05-28 收稿; 2010-10-28 接受
本文系国家自然科学基金(No. 20705032), 教育部留学回国人员科研启动基金和中央高校基本科研业务费专项资金资助
* E-mail: lshao@ustc.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　实验部分

2.1　实验方法及数据处理

大气 FT-IR 光谱测量在美国 Idaho 州南部的一个乳牛场进行, 完成于 2004 年 6、7 月和 2005 年 1、3、6 月间; 用于研究该牧场的 NH_3, CH_4和 N_2O 的释放量, 以评估其对周围大气环境的影响。

FT-IR 光谱仪为 MDA (Atlanta, GA) 产品; Bomem Michelson 100 干涉器; 直径为 31.5 cm 的望远镜用于产生准直红外光束; 采用 MCT (HgCdTe) 检测器; 反射器为立方角阵列反射器。吸收光谱由最大光程差为 1 cm 的干涉谱计算得到, 其中填零因子为 8, 切趾函数为 Nortorr-Beer (Medium), 并且对 MCT 检测器的非线性响应进行了校正[18]。所有的光谱预处理和数据计算采用 MATLAB 7.0.1 (The MathWorks Inc., Natick MA), 在 Windows Vista 操作系统下完成。

2.2　光谱分析方法

为尽可能在大浓度范围内研究定量误差, 从大量实验数据中挑选出 63 个 NH_3 浓度差别非常显著的样品光谱; 通过近似计算, 其中 NH_3 的浓度大约分布在 0~ 1400 mmol·mol^{-1}·m。在这样大的浓度范围中, 吸光度-浓度关系会明显偏离 Beer 定律所描述的线性, 有助于对定量误差的研究。

首先, 需要确定这些样品光谱中 NH_3 的真实浓度。实验测量的是牧场周围大气中 NH_3, 但 NH_3 的释放量无法控制和预知。需要从测量光谱入手, 通过文献[11]中的方法获得不同浓度的参考光谱, 比较吸光度计算出 NH_3 浓度。这种方法计算复杂, 但能有效减小偏离 Beer 定律所导致的误差, 因此通过这种方法计算得到的 NH_3 浓度被视为真实浓度。该计算方法的原理如下: 使用浓度 c 为 75.37 mmol·mol^{-1}·m 的高分辨率(0.125 cm^{-1}) 参考光谱 $A_{c,H}$。将 $A_{c,H}$ 乘以因数 K 获得光谱 $A_{Kc,H}$, 由于高分辨率下 Beer 定律成立, 光谱 $A_{Kc,H}$ 的浓度为 Kc。将吸光谱 $A_{Kc,H}$ 转换成透射谱, 并进行傅立叶变换。将傅立叶变换后的数据截去相应于高频信息的部分使光谱分辨率为 1 cm^{-1}, 乘以相应的切趾函数。最后经过逆傅立叶变换获得低分辨率吸收光谱 $A_{Kc,L}$, 其浓度为 Kc。可见, 设定不同的因数 K 即可获得一系列不同浓度的低分辨率参考光谱。基于上述原理, 设计了一个迭代过程计算测量光谱中 NH_3 的浓度。在迭代中, 不断优化因数 K, 以使相应参考光谱与测量光谱的差谱在 970~ 960 cm^{-1} 范围内的标准偏差最小。由于该波数范围内 H_2O 和 CO_2 无吸收, 而 NH_3 的吸收很大, 所以当差谱的标准偏差最小时, 可以认为实测光谱中 NH_3 的信息被完全扣除, 其浓度就是相应参考光谱的浓度 Kc。通过该方法获得了全部 63 个实测光谱中 NH_3 的真实浓度, 以进行定量误差的研究。

3　结果与讨论

3.1　NH_3 的定量检出限

定量检出限(Limit of quantification, LOQ) 为测量噪声的标准偏差 σ 的 10 倍。选取无组分吸收的 990~ 980 cm^{-1} 波段计算 σ, 10σ= 0.0359, 该值对应的 NH_3 的浓度是 15 mmol·mol^{-1}·m。因此 LOQ 为 28 mmol·mol^{-1}·m。

3.2　单一参考光谱定量的误差分析

选择 3 个不同浓度的 NH_3 参考光谱, 浓度分别为 40, 700 和 1300 mmol·mol^{-1}·m, 分别使用每个参考光谱对上面的 63 个实测光谱进行定量分析。在分辨率为 1 cm^{-1} 时, NH_3 的最大吸收在 967 cm^{-1} 处, 因此选择此波数下的吸光度计算 NH_3 的浓度, 并计算相对误差, 结果如图 1 所示。

从图 1 可见, 在允许误差(图中给出了 5% 的情况) 下, 每个参考光谱都有一定的适用范围; 在此范围之外, 定量精度就不能满足要求。以允许误差 5% 为例, 计算出以上 3 个参考光谱的适用范围, 结果见表 1。在允许误差为 5% 时, 使用 3 个不同浓度的参考光谱即可满足浓度分布在 0~ 1400 mmol·mol^{-1}·m 的测量光谱的定量分析, 而这 3 个参考光谱根本无法用于绘制一个有效的工作曲线。此结果表明, 基于单一参考光谱的定量分析仍然有实用价值, 前提是给出根据精度要求的适用范围。需要说明的是, 如果精度要求很高, 每个参考光谱的适用范围就会显著变窄, 而所需参考光谱的数量也会明显增加, 这种情况下的定量分析就相当于使用工作曲线。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 参考光谱的选择

Table 1 Choice of reference spectrum

参考光谱浓度 Concentration of reference spectrum (mmol·mol^{-1}·m)	误差小于5%的吸光度范围 Absorbance range ensuring error < 5%
40	0~ A+ 0.3099
700	A − 0.3275~ A + 0.2152
1300	A − 0.4858~ A + 0.0250

A: 参考光谱的吸光度值(Absorbance of reference spectrum)。

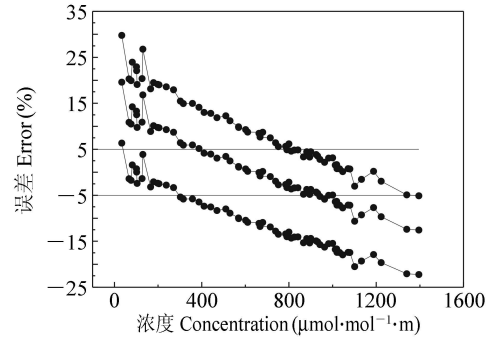

图1 以3个不同浓度的参考光谱进行定量分析的相对误差,从下到上的3条曲线分别使用了浓度为40,700和1300 mmol·mol^{-1}·m的参考光谱

Fig.1 Errors of quantitative analyses with three reference spectra, concentrations of which are (from bottom to up) 40, 700 and 1300 mmol·mol^{-1}·m, respectively

从图1可见,当样品浓度较低(15~ 150 mmol·mol^{-1}·m),相对误差有较大波动。NH_3吸光度的确定在低浓度时受到的影响比在高浓度时更大,可能导致较大的误差。此外,光谱中的非零基线对吸光度的确定也会产生显著影响。因为红外能量的波动产生非零基线,而此波动则是由于实际测量的开放性所致。本研究采用是开放光路式红外光谱,各种干扰因素比实验室内的测量严重得多。一般情况下,样品室是密闭的,基线的影响可以忽略。

为深入解释定量误差的性质,绘制了偏离Beer定律情况下的定量分析,如图2。参考光谱的浓度C^*对应的吸光度为A^*。使用单一参考光谱的定量分析相当于图中的直线1。曲线2是吸光度-浓度的真实关系,也就是理想的工作曲线。当被测物吸光度A_m小于参考光谱的吸光度A^*时,计算值C_{m1}比真实值C_{m2}大,因此定量误差为正。当被测物的吸光度A_q大于参考光谱的吸光度A^*时,计算值C_{q1}小于真实值C_{q1},因此定量误差为负。由此可知,在使用单一参考光谱进行定量分析时,如果被测光谱的吸光度大于参考光谱的吸光度,计算结果偏小,误差为负误差;反之,为正误差。此结论与图1中的误差趋势一致。应用浓度为40 mmol·mol^{-1}·m参考光谱进行定量分析时,结果多出现负误差;应用浓度为1300 mmol·mol^{-1}·m的参考光谱进行定量分析时,结果多出现正误差。在使用浓度为700 mmol·mol^{-1}·m的参考光谱时,被测光谱浓度大于700 mmol·mol^{-1}·m时误差为负值;被测光谱浓度小于700 mmol·mol^{-1}·m时误差为正值。

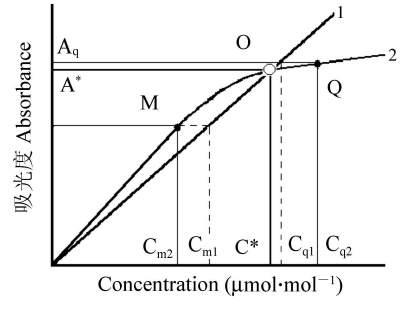

图2 Beer定律定量分析示意图

Fig.2 Illustration of the quantification based on Beer′ law

O点表示参考光谱的浓度和吸光度;直线1表示使用单一参考光谱的定量分析;曲线2表示吸光度-浓度的真实关系(Line 1 represents the quantification using one reference spectrum denoted by point O; curve 2 is the true relationship between the absorbance and concentration)。

3.3 结论

定量研究了不同的参考光谱对FT-IR定量结果的影响。根据允许误差,计算出每个参考光谱的吸光度适用范围;若被测光谱的吸光度超出该范围,误差就会大于允许误差。在允许误差下,多个参考光谱同时使用是必要的。相对于其它光谱学分析方法,FT-IR的优越性在于只要有一个高分辨率参考光谱就可以得到一系列的低分辨率参考光谱,便于在定量分析中使用多个参考光谱。

References

1 ZHU Jun, LIU Wen-Qing, LIU Jian-Guo, LU Yi-Huai(朱 军, 刘文清, 刘建国, 陆亦怀). *Chinese J. Sci. Instrum.*(仪器仪表学报), **2007**, 28(1): 80~ 84

2 Herget W F, Brasher J D. *Appl. Opt.*, **1979**, 18(20): 3404~ 3420

3 Biermann H W, Tuazon E C, Winer A M, Wallington T J, Pitts J N. *Atoms. Environ.*, **1988**, 22(8): 1545~ 1554

4 Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, Steele L P. *Anal. Chem.*, **2000**, 72(1): 206~ 215

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

5 LIU Wen-Qing, CUI Zhi-Cheng, DONG Feng-Zhong(刘文清, 崔志成, 董凤忠). *Optoelectronic Technol. Inform.* (光电子技术与信息), **2002**, 15(5): 1~ 12
6 SUN Xiu-Yun, LI Yan, WANG Jun-De(孙秀云, 李 燕, 王俊德). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2003**, 23(4): 739~ 741
7 XU Liang, LIU Jian-Guo, LU Yi-Huai, LIU Wen-Qing(徐 亮, 刘建国, 陆亦怀, 刘文清). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2007**, 27(5): 889~ 891
8 WANG Yan, ZHANG Yan-Chao, LI Ning, ZHAO Xue-Hong(汪 曦, 张艳超, 李宁, 赵学玑). *Opto-Electronic Engineering*(光电工程), **2008**, 35(11): 73~ 81
9 Bjorneberg D L, Leytem A B, Westermann D T, Griffiths P R, Shao L, Pollard M J. *Trans. of the ASABE*, **2009**, 52(5): 1749~ 1756
10 US-EPA, EPA Reference Interferograms of Ammonia. http://www.epa.gov/ttn/emc/ftir/ignam.html
11 Shao L, Griffiths P R, Chu P M, Vetter T W. *Appl. Spectrosc.*, **2006**, 60(3): 254~ 260
12 ZHAO Li-Li, ZHAO Long-Lian, LI Jun-Hui, ZHANG Lu-Da, YAN Yan-Lu(赵丽丽, 赵龙连, 李军会, 张录达, 严衍禄). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2004**, 24(1): 41~ 44
13 DUAN Yan-Qing, YANG Tao, KONG Xiang-Yong, TANG Dan-Yu, LI Qing-Qing(段焰青, 杨 涛, 孔祥勇, 汤丹瑜, 李青青). *J. Yunnan Univ.*(云南大学学报), **2006**, 28(4): 340~ 344
14 WANG Yi-Bing, WANG Hong-Yu, ZHAI Hong-Ju, LU Fei, WU Wei-Hong, WANG Hai-Shui, XI Shi-Quan(王一兵, 王红宇, 翟宏菊, 芦 菲, 吴卫红, 王海水, 席时权). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2006**, 34(5): 699~ 701
15 XIE Li-Juan, LIU Dong-Hong, ZHANG Yu-Huan, XU Hui-Hong(谢丽娟, 刘东红, 张宇环, 徐慧荣). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2007**, 27(8): 1489~ 1496
16 Ramsay D A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74(1): 72~ 80
17 Anderson R J, Griffiths P R. *Anal. Chem.*, **1975**, 47(14): 2339~ 2347
18 Shao L, Griffiths P R. *Anal. Chem.*, **2008**, 80(13): 5219~ 5224

Investigating Quantitative Errors of Fourier Transform Infrared Spectra of Gas Samples

LIU Bian-Xia, SHAO Li-Min*
(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Open-path Fourier transform infrared spectra were measured around animal farms. By analyzing those spectra for the concentrations of NH_3, a systematic investigation was carried out on the quantitative errors. 63 spectra were chosen as the targets in which the concentrations of NH_3 vary significantly, from 0 to 1400 mmol·mol^{-1}·m. In the quantitative analysis of the 63 spectra, three reference spectra were used. The concentrations of NH_3 in the reference are 40, 700 and 1300 mmol·mol^{-1}·m, respectively. The results indicated that the quantitative method based on single reference is practically applicable when the accuracy requirement is not high (e.g. less than 5%). However, as the accuracy requirement increases, the applicability of the single reference spectrum is gradually limited. When the single reference spectrum is ineffective, the quantification was implemented by an iterative process in which a reference spectrum of high resolution (0.125 cm^{-1}) was used. The results also showed an advantage of FT-IR spectrometry, i.e. multiple reference spectra at low resolution could be obtained without actual measurements if a single reference spectrum at high resolution was available.

Keywords Fourier transform infrared spectrometry; Gas sample; Quantitative error
(Received 28 May 2010; accepted 28 October 2010)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net