

FTIR 光谱高温气体浓度反演方法及残差结构分析

程已阳, 张天舒, 高闽光, 刘志明, 童晶晶, 金 岭

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

摘要 从理论和实验两方面分析了光谱线宽随温度的变化规律。将 HITRAN 数据库中常温下的线强参数修正到了测量温度, 进而得到合成校准光谱。将合成校准光谱和实验测得的光谱进行非线性最小二乘拟合, 得到了不同温度下标准气体 CO 浓度。这种反演算法的浓度误差在常温下不超过 5%, 具有很高的精度, 但随温度升高浓度误差逐渐增大。从残差光谱曲线看, 温度升高, 残差曲线中有与分析组分 CO 结构相同的明显结构。而且温度越高, 这种结构越明显并且不能通过增加拟合次数来消除这种结构。实验结果与理论分析的对比表明, 较高温度下出现的反演误差主要是由合成校准谱的温度修正方法不适用于高温气体所致。这些结果对于准确修正光谱线参数以及怎样更准确反演高温下气体浓度的进一步研究都有重要意义。

关键词 傅里叶变换红外光谱; 高温气体; 浓度反演; 残差

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0082-04

引 言

目前世界能源消费主要依赖煤炭、石油和天然气等矿物燃料。它们是大气中重要的气体污染物(包括 CO₂, SO₂, CO, NO₂)的主要排放源。傅里叶变换红外(FTIR)光谱法具有多组分污染物同时监测的能力。红外光谱的定量分析方法主要有: 最小二乘法(CLS)、偏最小二乘法(PLS)、非线性最小二乘法(NLLSQ)等^[1,2]。利用 HITRAN 数据库, 定量分析常温下傅里叶变换红外光谱, 反演气体浓度, 具有很高的精度^[3]。当高温时, 标准光谱数据的温度修正、误差状况以及高温气体光谱特征与常温下有哪些不同的报道并不多见。报道较多的是不同温度下的配分函数和线型展宽机制。实际过程中 Voigt 线型是 Doppler 线型与 Lorentz 线型的综合作用, 因而通常需要考虑温度展宽和压力展宽的总效应。而配分函数有些采用多项式近似^[4], 有些使用振动转动直和^[5,6]。不同的配分函数和不同的温度展宽将直接影响校准光谱的准确性。

本文根据 HITRAN 数据库提供的参数定量分析了 70~500 K 内线强、线宽的温度修正。并且, 利用非线性最小二乘法从实验测得的透过率光谱中反演了标准气体 CO 的浓度。从实验上得到了线宽、浓度反演精度的温度变化规律, 与理论计算上的变化规律进行了比较, 两者是一致的。

1 理 论

1.1 算法原理

由初始浓度假定值、逐线积分(line-by-line, LBL)原理^[7]得到单一组分、单层均匀介质的合成校准谱。在单层单一组分合成校准谱的基础上叠加得到复杂组分、多层模型的合成校准谱。合成校准谱与实验测得的光谱进行非线性最小二乘拟合^[8], 从而得出各组分的浓度^[3]。非线性最小二乘拟合是一个迭代过程。如果误差没有达到最小, 则修改浓度值并重复前一步的计算, 直到得到使误差最小的一个浓度值。即通过使目标函数 $x^2(\alpha)$ 最小化寻求最优浓度参数 α 。

$$x^2(\alpha) = \sum_{j=1}^N [\tau_j - \tau_{\text{cal}}(\nu_j, \alpha)]^2 \quad (1)$$

其中 τ_j 是测量透过率光谱; $\tau_{\text{cal}}(\nu_j, \alpha)$ 是计算透过率光谱; j 对应于数字光谱 τ 中的 N 个数据点; 参数 α 包括各条谱线的位置、谱线强度 S 和展宽系数 γ , 它们影响透过率 $\tau_{\text{cal}}(\nu_j, \alpha)$ 的计算。

1.2 线强修正

在被广泛使用的 HITRAN^[9] 数据库中, 吸收线的强度均为温度 $T_{\text{ref}} = 296$ K、气压 $P_{\text{ref}} = 101\ 325$ Pa 下的参考值。根据量子力学, 对实际温度 T 下的气体分子线强有如下修正

$$S_{\eta'}(T) = S_{\eta'}(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{\exp(-c_2 E_{\eta}/T)}{\exp(-c_2 E_{\eta}/T_{\text{ref}})}$$

收稿日期: 2010-05-24, 修订日期: 2010-08-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(60708011)资助

作者简介: 程已阳, 1985 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在读研究生 e-mail: sycheng@aiofm.ac.cn

$$\frac{1 - \exp(-c_2 \nu_{\eta}' / T)}{[1 - \exp(-c_2 \nu_{\eta}' / T_{ref})]} \quad (2)$$

其中 c_2 为第二辐射常数 ($hc/k=1.4388 \text{ cm} \cdot \text{K}$)； ν_{η}' 为吸收线的频率； E_{η} 为吸收线的低态能量； T 为计算的温度； T_{ref} 为参考温度(一般是常温 296 K)； $Q(T)$ 为总配分函数。除总配分函数外的参数都可以从 HITRAN 数据库中直接获得。忽略能级之间的相互影响，那么^[5,6]

$$Q(T) = Q_{elec}(T)Q_{vib}(T)Q_{rot}(T) \quad (3)$$

其中 $Q_{elec}(T)$ 为电子态配分函数； $Q_{vib}(T)$ 为振动配分函数； $Q_{rot}(T)$ 为转动配分函数。所研究的红外光谱是确定电子态下的振转光谱， $Q_{elec}(T)$ 是一确定值。

通过谐振子模型计算 $Q_{vib}(T)$ ，

$$Q_{vib}(T) = \prod_i [1 - \exp(-h\nu_i / KT)]^{-d_i} \quad (4)$$

其中 ν_i 是模式 i 的基频， d_i 是简并度。

转动配分函数的温度依赖关系可以近似为

$$Q_{rot}(T) = Q_{rot}(T_{ref})(T/T_{ref})^n \quad (5)$$

指数因子 n 对于线性分子为 1，非对称分子取 1.5。因而式(3)中

$$\begin{aligned} \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} &= \frac{Q_{elec}(T_{ref})Q_{vib}(T_{ref})Q_{rot}(T_{ref})}{Q_{elec}(T)Q_{vib}(T)Q_{rot}(T)} \\ &= \frac{Q_{vib}(T_{ref})Q_{rot}(T_{ref})}{Q_{vib}(T)Q_{rot}(T)} \end{aligned} \quad (6)$$

1.3 谱线展宽

温度不但影响谱线的线强也影响分子谱线的展宽。对于 Lorentz 线型的展宽，HITRAN^[9] 提供了每一条谱线的自展宽和空气展宽数据，相对于参考温度和压力下的参考值，特定温度和压力下的吸收线线宽由下式修正

$$\begin{aligned} \gamma(P, T) &= \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^n \cdot [\gamma_{air}(P_{ref}, T_{ref}) \times (P - P_s) + \\ &\quad \gamma_{self}(P_{ref}, T_{ref}) \times P_s] \end{aligned} \quad (7)$$

其中 γ_{self} 为吸收线的自展宽； γ_{air} 为吸收线的空气展宽； n 为空气展宽随温度变化的参数； P 为压力； P_s 为吸收气体所占的分压。

而对于 Doppler 线型的展宽，其半宽 α_D 由温度 T 以及吸收线中心频率 ν_0 决定

$$\alpha_D = \nu_0 \left(\frac{2kT \ln 2}{Mc^2}\right)^{1/2} \quad (8)$$

其中 k 为波尔兹曼常数； M 为分子量； c 为光速。

实际过程中，是这两种线型的综合作用，表现为 Voigt 线型。它的线宽随温度的变化规律有如下经验公式，

$$\delta\nu_v = \frac{1}{2} (1.069 2\delta\nu_L + \sqrt{0.866 39\delta\nu_L^2 + 4\delta\nu_D^2}) \quad (9)$$

根据式(7)，(8)和(9)从理论上计算 CO 在 2 161.968 2 cm^{-1} 处单条谱线的 Lorentz 线型线宽、Gauss 线型线宽、Voigt 线型线宽随温度的变化规律分别如图 1 所示。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置主要由 FTIR 光谱仪、气体吸收池、温度控制装置、微机系统组成。光谱仪是德国 Bruker 仪器公司生产的

SENSOR 27 主动式傅里叶变换红外光谱仪；气体吸收池是多次反射式怀特池；缠绕在怀特池外侧壁的绝缘加热层与 Eutech 仪器公司的温度控制器构成了温度控制系统。

测量系统如图 2 所示。

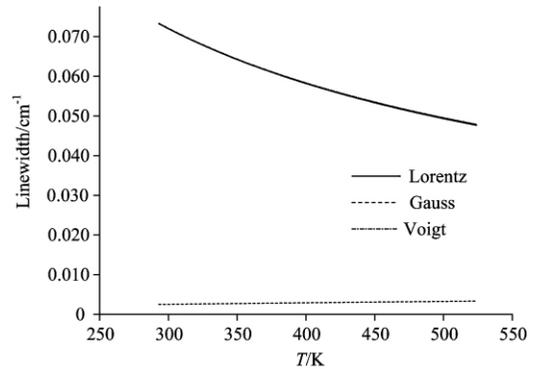


Fig 1 The theoretic variation of Lorentz, Gauss, Voigt linewidth at different temperatures

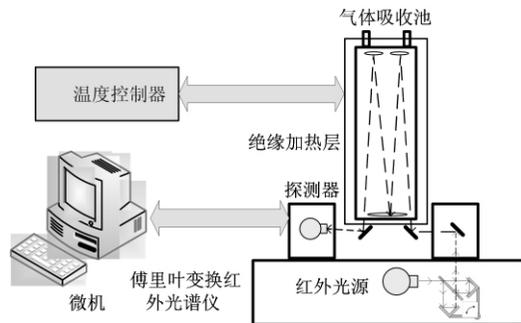


Fig 2 Schematic diagram of FTIR measurement

实验中，怀特样品池内的压力保持一个大气压不变；总的光程长度为 8.26 m；采用液氮制冷型中红外 MCT 探测器，增益设置为 A；扫描次数为 16 次；光谱分辨率为 1 cm^{-1} 。当在温度控制器表盘上实时显示的气体温度达到设定温度值并且稳定时，即可测量气体样品在 500~4 000 cm^{-1} 范围内的红外吸收谱。测量的红外吸收谱由微机保存，并作为定量分析的原始数据。

2.2 实验结果与讨论

为了验证温度对傅里叶变换红外光谱的影响，进而对气体浓度反演误差的影响。按照图 2 搭建实验系统，测量了标示浓度为 51×10^{-6} 的 CO 标准气体在 20, 52, 103, 154, 205 和 251 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的透过率光谱曲线，如图 3 所示。图 4 表示由反演算法得到的合成校准光谱曲线。比较图 1、图 3、图 4 可见，随温度升高，线宽逐渐降低。理论与实验结果相符。

根据理论部分介绍的反演算法，在 2 115~2 255 cm^{-1} 光谱区间内反演了 CO 的浓度值。所得相对误差曲线和相对误差的二次多项式拟合曲线如图 5 所示。图 5 中，实线表示相对误差曲线，虚线表示相对误差的二次多项式拟合曲线。从图中可看出，随着温度的升高，浓度反演相对误差逐渐增大。在常温下，反演标示浓度为 51×10^{-6} 的 CO 气体，得到的浓度值为 51.2×10^{-6} ，拟合绝对误差为 2.16×10^{-6} ，相对

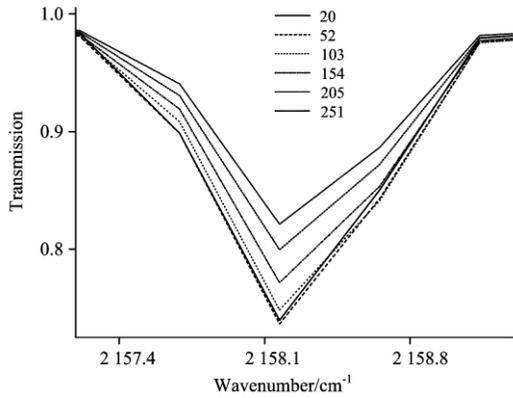


Fig 3 The measured transmission of CO at different temperatures: 20, 52, 103, 154, 205 and 251 °C

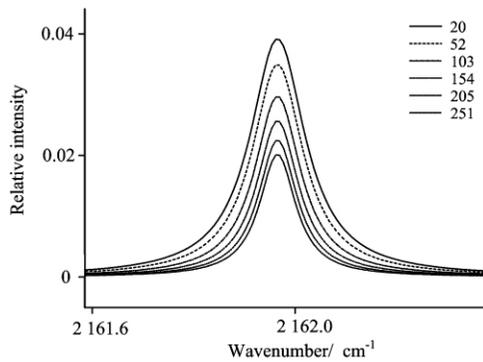


Fig 4 The theoretic spectrum of CO at different temperatures: 20, 52, 103, 154, 205 and 251 °C

误差为 4.2%，可见反演算法在常温下具有很高的反演精度。但在实验的其他温度下，浓度反演误差超过 5%。同样，由该算法可以得到 52 和 154 °C 合成校准光谱曲线。它们与实验测得的光谱曲线一起分别如图 6 和图 7 所示。所得到的残差放大五倍也分别标示在图 6，图 7 中。拟合曲线与实测曲线拟合效果很好，残差绝对值很小，但是温度升高，残差中有明显的规则结构。温度越高，这种结构越明显。这种结构具有与分析组分(这里是 CO)相同的结构形式，并且不能通过增加拟合次数来消除这种结构。主要是由于反演算法本身在线强、线宽的修正中产生了误差，从而对高温情况下合成校准谱的计算产生了误差。合成校准谱使用的温度校正方法在高温情况下误差增大，导致在残差中出现明显的与分析组分相同的结构。这种结构与浓度误差变化规律表明，合成校准光谱参数的温度修正对于准确反演出气体浓度非常重要。

对于高温光谱参数的修正，可以考虑的解决办法与改进措施是：不同区间采用不同近似，分区间给出温度修正系数^[9]。一般温度 T 分成三个区间：70 K < T < 500 K, 500 K < T < 1 500 K, 1 500 K < T < 3 005 K。利用三次多项式模型与非线性极小化算法，得到更准确的配分函数。结合 Hitran 数据库，就能得到较好的合成校准光谱，从而很好地解决了这一问题。

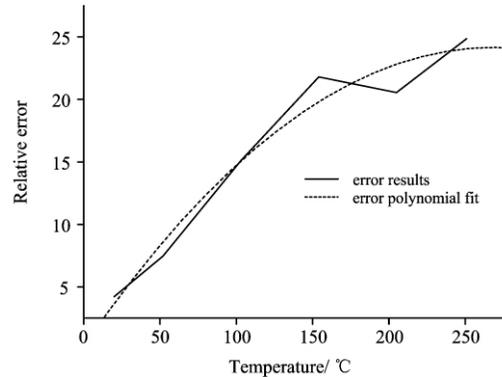


Fig 5 The inversion concentration relative errors and Second polynomials fit of CO at different temperatures: 20, 52, 103, 154, 205 and 251 °C

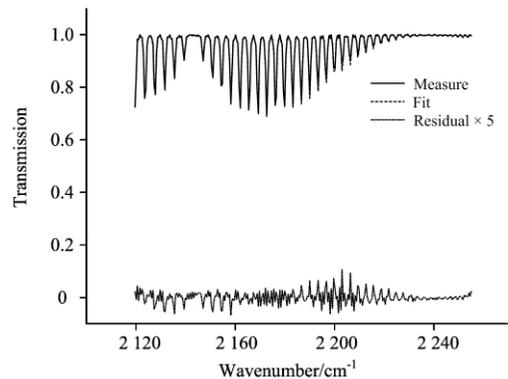


Fig 6 The measured and fitting spectrum of CO at tie temperatures 52 °C with residuals

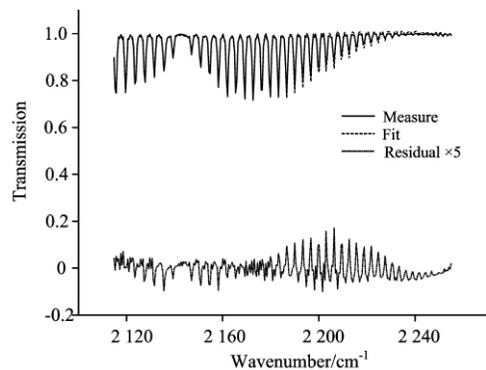


Fig 7 The measured and fitting spectrum of CO at the temperatures 154 °C with residuals

3 结论

本文讨论了光谱线线宽随温度的变化规律。理论和实验都表明，线宽随温度升高而降低。将常温下的线强、线宽参数修正到实测温度，合成得到校准谱。利用基于非线性最小二乘原理的反演算法，从实验测得的透射率光谱中反演了标准气体 CO 的浓度。从测得的 CO 浓度反演误差看，反演算法在常温下，反演精度很高，误差不超过 5%。但随着温度

升高, 浓度误差逐渐增大, 并且残差中出现与待分析组分相同的规则结构。这主要是合成校准谱使用的温度校正方法在高温情况下误差增大的缘故。这种结构与浓度误差变化规律表明, 合成校准光谱参数的温度修正对于准确反演出气体浓

度非常重要。可以考虑的解决办法与改进措施是: 不同区间采用不同近似, 分区间给出温度修正系数, 结合 Hitran 数据库, 得到较好的合成校准光谱, 进而很好的解决这一问题。

References

- [1] Yang Husheng, Griffiths Peter R, Tate J D. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 489(2): 125.
- [2] Devi V Malathy, Benner D Chris, Smith H Mary Ann. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2002, 73(6): 603.
- [3] Griffith David W T. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(1): 59.
- [4] Gamache R R, Kennedy S, Hawkins R. *Journal of Molecular Structure*, 2000, 517, 407.
- [5] Verdes C L, Engeln A von, Buehler S A. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, 90(2): 217.
- [6] Wenger Ch, Champion J P, Boudon V. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2008, 109(16): 2697.
- [7] ZHANG Hua, SHI Guang-yu. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese)*, 2000, 24(1): 111.
- [8] FANG Jing, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu(方 静, 刘文清, 张天舒). *Infrared(红外)*, 2007, 28(8): 27.
- [9] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, 96(2): 139.

Concentration Inversion of High Temperature Air from FTIR Spectra and Analyzing Residual Error Structure

CHENG Si-yang, ZHANG Tian-shu, GAO Min-guang, LIU Zhi-ming, TONG Jing-jing, JIN Ling

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

Abstract The spectral line widths of theory and experiment are analyzed with different temperatures; the line strengths under room temperature in HITRAN database are corrected to measured temperature, and then synthetic spectra are calculated. With the nonlinear least squares fit between measured spectra and calibration spectra, standard gas concentrations of CO at different temperatures are obtained. The inversion concentration error of this algorithm at room temperature is less than 5% with high precision. But with the temperature increasing, the concentration error will increase gradually. At the same time, there is the same apparent structure to component CO in the residual spectrum. Also, with higher temperature, the structure is more obvious and can not be removed by increasing the number of fitting. Comparing experimental results and theoretical analysis, the temperature correction methods of calibration spectra, which are not suitable for high temperature gas, are the main reason for inversion error at higher temperature. These results have important significance for further research on accurately correcting parameters and how to inverse the high temperature gas concentrations more accurately.

Keywords FTIR; High temperature air; Concentration inversion; Residual error

(Received May 24, 2010; accepted Aug. 26 2010)