

傅里叶变换在差分吸收光谱技术气体浓度计算中的应用

刘前林¹, 王立世^{2*}, 黄新建², 吴艳丹¹, 肖明威¹

1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640

2. 华南理工大学化学科学与工程学院, 广东 广州 510640

摘 要 在实际测量得到的气体吸收光谱中, 发现大多数气体的吸收光谱具有明显的周期性, 而傅里叶变换正是用来寻求信号的频率特征。在加窗的条件下, 通过对不同气体的吸收光谱进行傅里叶变换, 来寻求光谱信号对应的特征频率。在数据分析过程中, 发现这样一个规律: 在气体吸收光谱经傅里叶变换后的频谱图中, 其对应特征频率的幅值与所测的气体浓度成明显的线性对应关系。因此, 提出一种新的差分吸收光谱浓度解析方法, 即利用气体吸收光谱傅里叶变换后其对应特征频率的幅值与浓度的关系, 建立一种浓度反演计算的线性关系式, 从而由气体吸收光谱傅里叶变换后特征频率的幅值直接求出气体的浓度。该方法完全摆脱了差分吸收光谱技术的理论基础, 大大减少了光谱分析和气体浓度反演计算的过程, 是一种值得进一步去探究的光谱分析方法。

关键词 傅里叶变换; 差分吸收光谱技术; 浓度计算; 特征频率

中图分类号: X831 **文献标识码**: A **DOI**: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2008) 12-2830-05

引 言

20 世纪 80 年代初, 由 Noxon 首先提出了差分吸收光谱技术(DOAS)的雏形^[1], 而 Platt 等将该技术推广并应用于对流层大气研究领域^[2], 差分吸收光谱技术已经有几十年的发展历史, 并得到了广泛的应用^[3, 4]; 在国内, 对该技术的研究也取得了突破性的成果^[5, 6]。

在差分吸收光谱技术中, 是采取多项式拟合的方法来寻找光谱中的慢变化部分, 平滑或高频去噪的方法来去除光谱中的噪声信息, 再结合最小二乘法来反演计算所测气体浓度的^[7, 8]。其中在慢变化和噪音的去除过程中, 带有很大程度上的不准确性和随意性, 只是一种相对准确的数学处理方法; 此外, 在实际光谱测量过程中, 各种原因带来的光谱偏移现象对气体浓度反演计算也有很大影响。实际光谱测量中发现, 污染气体的吸收光谱都具有一定周期性, 是按照某固定的频率周期性波动的, 因此可以把傅里叶变换的方法应用到差分吸收光谱分析过程中, 通过对气体吸收光谱进行傅里叶变换, 寻求其对应的频谱信息, 根据特征频谱的强度和浓度的对应关系来反演计算气体的浓度。该方法不仅能准确的计算出气体的浓度, 并且可以避免光谱偏移给浓度反演计算带来的影响。

1 理论基础

差分吸收光谱技术的主要理论依据是基于 Lambert-Beer 定律^[2, 9-12], 在光谱数据分析方面, 主要是借助傅里叶变换的信号分析方法。

1.1 傅里叶变换

傅里叶变换(Fourier transformation)的基本思想是把信号分解成一系列不同频率正弦波的叠加, 把信号从时域转化到频域从而体现其频率特征的过程^[12, 13]。其变换公式为:

$$F(w) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-iwx} dx$$

在光谱信号傅里叶变换的过程中, 是在加窗的条件下进行的, 通过加窗可以减小因为有限的分析区间所导致的光谱泄漏, 另外加窗可以使边界的值为零或趋于零, 从而减小“旁瓣”作用的影响^[14]。在实际处理时, 是选用 Hanning 窗, 表达式如下:

$$w(n) = \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(\frac{2n\pi}{N-1} \right) \right]$$

1.2 气体吸收光谱的频率特征

SO₂, NO, NO₂, NH₃ 等气体的吸收光谱都具有周期性, 其中, SO₂ 在 200~220 nm 间, 相邻两个吸收峰的间距大约在 1.6~1.8 nm 间, 在 280~310 nm 间, 相邻两个吸收

收稿日期: 2007-09-26, 修订日期: 2007-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20875033)和广东省科技计划项目(2005B33303001)资助

作者简介: 刘前林, 1983 年生, 华南理工大学环境科学与工程学院硕士研究生 *通讯联系人 e-mail: wanglsh@scut.edu.cn

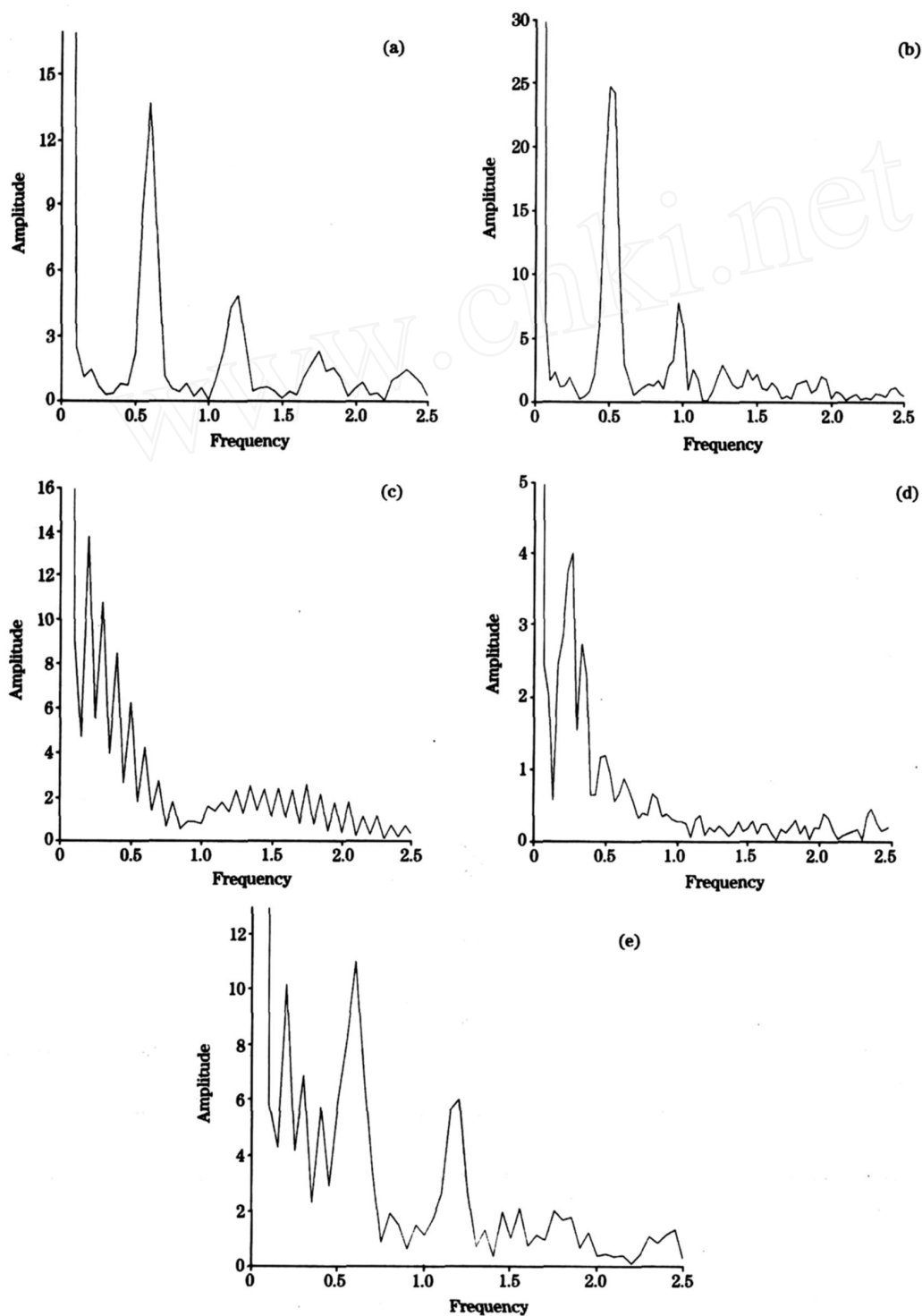


Fig 1 (a) : The frequency drawing of Fourier transformation of SO₂ absorption spectrum in 200-220 nm
 (b) : The frequency drawing of SO₂ in 280-310 nm;
 (c) : The frequency drawing of NO in 200-220 nm;
 (d) : The frequency drawing of NO₂ in 420-450 nm;
 (e) : The frequency drawing of SO₂ and NO in 200-220 nm

峰的间隔大约是 2 nm; NO 在 200 ~ 220 nm 间, 有两个明显的吸收峰, 相邻两个峰之间的距离大约为 10.5 nm; NO₂ 在 420 ~ 450 nm 间, 相邻两个吸收峰之间的间距约为 4.5 nm; NH₃ 在 200 ~ 230 nm 也具有周期性吸收特征, 相邻两个峰之间的距离大约为 3.6 ~ 3.8 nm^[6]。

据此, 可以根据各种气体吸收光谱傅里叶变换后对应不同的频率特征来寻找频率幅值与气体浓度的对应关系。

2 实验装置

在实验装置中, 采用了收发异置, 即光源的发射端和光路接收端分别位于监测断面的两端。主要试验装置包括: 光源、光路准直系统、接收系统、导入光纤、光栅光谱仪和数据处理系统。

3 实验结果与分析

在实验中, 选用了 SO₂, NO, NO₂ 三种气体的吸收光谱为例, 通过傅里叶变换来得出气体浓度反演计算的关系式。

3.1 傅里叶变换结果

在对 SO₂ 进行傅里叶变换时, 选取 280 ~ 310 和 200 ~ 220 nm 作为变换区间, 因为 SO₂ 的吸收光谱在该吸收波段的频率特征最为明显。与此同时, NO 和 NO₂ 选取波段分别为 200 ~ 220 和 420 ~ 450 nm; 其中, SO₂ 和 NO 在 200 ~ 220

nm 都有吸收, 所以在此波段测量两种气体的混合吸收光谱。在加 Hanning 窗下进行傅里叶变换, 其变换结果见图 1。

由上面傅里叶变换后的频谱, 可以看出, SO₂ 气体在 200 ~ 220 nm 段傅里叶变换后的频谱中最大幅值在频率为 0.600 35 nm⁻¹, 对应的波长为 1.67 nm, 280 ~ 310 nm 段, 最大幅值在频率为 0.500 29 nm⁻¹, 对应的波长为 2.00 nm; NO 气体最大幅值在频率为 0.200 12 nm⁻¹, 对应的波长为 5.00 nm; NO₂ 气体最大幅值在频率为 0.233 47 nm⁻¹, 对应的波长为 4.28 nm; 而在 200 ~ 220 nm 段 SO₂ 和 NO 的混合气体傅里叶变换的结果中, 在频率为 0.600 35 和 0.200 12 nm⁻¹ 处, 分别存在 SO₂ 和 NO 对应的特征频率。

以上得到的频率特征只是针对所要分析的特定吸收波段, 而实际上选用不同的波段会导致变换后频率分布的微小变化, 原因是所研究的气体周期性吸收并不是严格意义上的周期性, 即相邻的两个吸收峰之间并不是完全等间距的, 是一种“准周期”吸收。

3.2 浓度计算关系式的建立

由前面所述的可知, 上述几种气体的吸收光谱都是存在周期性规律的, 进一步通过分析不同浓度气体吸收光谱变换后的频谱, 可以得知, 其变换后频率的幅值和气体浓度是成线性关系, 幅值是随着浓度的增大而增大的。SO₂ 光谱测量时, 分别配置了 25, 50, 100, 200 ppm 浓度的气体; NO 的浓度依次是 39.7, 104, 158, 164 ppm; NO₂ 的浓度依次是 50, 100, 200, 400 ppm。具体见图 2。

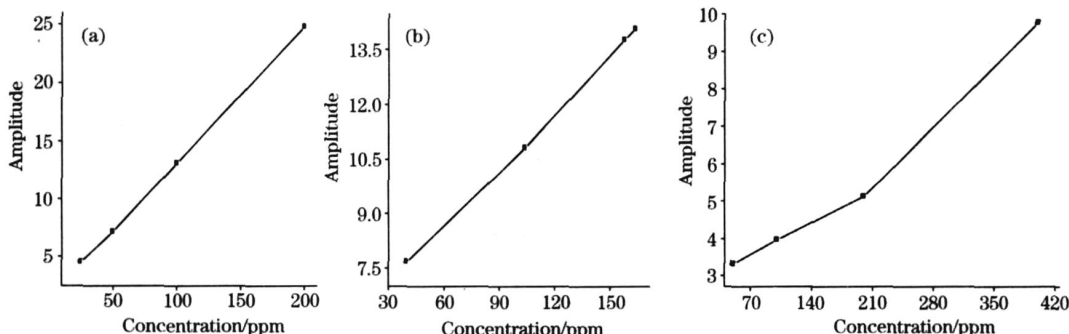


Fig 2 (a) : The relation between the value of the characteristic frequency and the concentration in the SO₂ frequency drawing of Fourier transformation in 280-310 nm;
(b) : The relation between the value of the characteristic frequency and the concentration in the NO frequency drawing in 200-220 nm;
(c) : The relation between the value of the characteristic frequency and the concentration in the NO₂ frequency drawing in 420-450 nm

图 2(a) 是 280 ~ 310 nm 段不同浓度 SO₂ 吸收光谱傅里叶变换后, 特征频率处幅值与浓度的关系, 对其进行线性拟合, 关系式为 $A = 0.116\,51c + 1.469\,57$ (A 为幅值, c 为气体的浓度), 关系数 $r = 0.999\,91$; NO 的浓度与幅值拟合关系式为 $A = 0.051\,74c + 5.566\,55$, $r = 0.999\,59$; NO₂ 的线性拟合式为 $A = 0.018\,65c + 2.038\,9$, $r = 0.988\,03$, 对其进行二次拟合, 为 $A = 3.099\,69 \times 10^{-5}c^2 + 0.004\,3c + 3.083\,37$, $r = 0.998\,96$ 。由拟合结果可以看出, SO₂ 和 NO 傅里叶变换后特征频率幅值与浓度明显成线性关系, 而 NO₂ 的线性不是

十分明显, 而二次拟合的结果较好。

3.3 结果分析

在对气体浓度进行反演计算时, 其基本思路是: 通过对气体的吸收光谱进行傅里叶变换, 获得其特征频率处的幅值, 将其代入已建立的幅值与浓度的关系式, 来求出气体的浓度。为了验证这种方法, 分别测量了另外两种浓度的 SO₂: 102, 163 ppm; NO: 76, 136 ppm 和 NO₂: 87 和 125 ppm 的气体吸收光谱, 通过进行傅里叶变换, 得到其特征频率处的幅值, 将其带入已经建立的线性关系式, 求出气体的浓度。

实际计算结果是 SO_2 : 100.25, 164.63 ppm, 误差为 -1.72% 和 1.00%; NO : 77.15, 134.26 ppm, 误差分别是 1.51% 和 -1.28%; NO_2 : 95.47, 131.93 ppm, 误差分别为 9.74% 和 5.54%; 而相同的计算方法处理 SO_2 和 NO 气体混合吸收光谱, 误差则比较大, 超过了 10%。

由该方法得到的计算结果可知, 对于吸收光谱周期性很明显的气体, 用该方法来反演计算气体的结果较好; 对于 NO_2 这类气体, 其气体吸收光谱的周期性较差, 变化幅度不明显的气体, 所以计算的结果不是很好。另外, 在实验中, 所用的光源为高压氙灯, 其在 420~450 nm 段灯谱本身结构对 NO_2 的吸收光谱有较大影响^[16]。而对于多种气体在某一波段都有吸收的现象, 该方法的可实行效果不是很理想, 这主要是由于各种气体光谱结构相互影响, 所计算的浓度包含了其他气体的吸收光谱信息。

二乘法相比, 该方法是一种新的浓度计算方法。就那些吸收光谱周期性较明显的气体来说, 反演计算的结果好于最小二乘法, 但对于同一波段的多种气体来说, 其效果不佳, 但通过变换后的频谱特征可以判断所监测的气体中有哪几种污染气体。在单种气体存在或是多种气体(各种气体的特征吸收波段不同)的情况下, 该方法是一种不错的浓度计算方法。另外, 在实际测量中由于温度、压力以及仪器函数引起的谱对准问题对这种方法几乎没有影响; 在传统的光谱处理方法中, 对光谱的处理过程较繁琐, 在这里, 不需要对气体的吸收光谱进行太多的处理, 省去了大量的数据处理和数学计算过程。至于用该方法取代传统的光谱处理以及浓度计算方法, 在不同气体变换后的特征频率分离方面还需要做一定的工作。

4 结 论

与传统的差分吸收光谱气体浓度反演计算方法——最小

参 考 文 献

- [1] Noxon J F. Science, 1975, 189(4202): 547.
- [2] Platt U, Perner D. J. Geophys. Res., 1980, 85: 7453.
- [3] Kleffmann J, L. Özner J C, Wiesen P, et al. Atmospheric Environment, 2006, 40: 3640.
- [4] Lee Jeong Soon, Kim Young J, Kuk Bongjae, et al. Environmental Monitoring and Assessment, 2005, 104: 281.
- [5] XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, ZHENG Zhao-hui, et al(谢品华, 刘文清, 郑朝晖, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2000, 29(3): 271.
- [6] WU Zhen, YU Qi-lian, ZHANG Fan, et al(吴 桢, 虞启琰, 张 帆, 等). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2003, 24(5): 490.
- [7] Jiménez R, Taslakov M, Calpini B, et al. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2004, 78(2): 249.
- [8] ZHENG Wei, WANG Yan, LI Ning(郑 伟, 汪 燕, 李 宁). Modern Instruments(现代仪器), 2006, 12: 42.
- [9] Vandaele A C, Tsouli A, Carleer M, et al. Environmental Pollution, 2002, 116: 193.
- [10] Platt U. Absorption Spectroscopy in Killinger D. Optical and Laser Remote Sensing. New York: Springer-Verlag, 1983. 95.
- [11] XIE Pin-hua, FU Qiang, LIU Jian-guo, et al(谢品华, 付 强, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1584.
- [12] Bracewell R N, YIN Qin-ye, ZHANG Jian-guo(布雷斯韦尔, 殷勤业, 张建国). The Fourier Transform and Its Applications(傅里叶变换及其应用). Xi'an: Xi'an Transportation University Press(西安: 西安交通大学出版社), 2005. 10.
- [13] WANG Ji-sheng, YU Jun-xin(王计生, 喻俊馨). Journal of Sichuan University of Science and Technology(四川工业学院学报), 2003, 22(4): 47.
- [14] Axelsson L. Sensors and Actuators B, 1995, 29: 328.
- [15] Orphal Johannes, Chance Kelly. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2003, 82: 491.
- [16] Horikoshi Satoshi, Kajitani Masatsugu, Sato Susumu, et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2007, 189: 355.

Using Fourier Transform to Calculate Gas Concentration in DOAS

LIU Qian-lin¹, WANG Li-shi^{2*}, HUANG Xin-jian², WU Yan-dan¹, XIAO Ming-wei¹

1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

2. College of Chemical Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract Being an analysis tool of high sensitivity, high resolution, multicomponents, real-time and fast monitoring, the differential optical absorption spectrometry (DOAS) is becoming a new method in atmosphere pollution monitoring. In the DOAS technique, many gases spectra have periodicity evidently, such as those from SO₂, NO, NH₃ and NO₂. Aiming at three kinds of main air-polluted gases, i. e. SO₂, NO and NO₂ in atmosphere, the DOAS technique is used to monitor them, and Fourier transform is used to analyse the above-mentioned absorption spectra. Under the condition of Hanning Windows, Fourier transform is used to process various gases spectra which have periodicity. In the process, the value of the characteristic frequency has a linearity relation to the gas concentration. So a new analysis method of DOAS is proposed, which is utilizing the relation between the value of the characteristic frequency and the gas concentration to deduce a linearity formula to calculate the gas concentration. So the value of the characteristic frequency can be used to get the gas concentration. For the gases with evident spectrum periodicity, such as SO₂ and NO, this method is good. But for some gases with periodicity not evident, the error in the calculated concentration is beyond the allowable value. So in this method, the important process is frequency separation. It is also the main part in the future study. In a word, this method frees itself from the basic theory in the DOAS technique, cuts down on the process of the concentration calculation and the spectral analysis, and deserves further study.

Keywords Fourier transform; DOAS; Concentration calculation; Characteristic frequency

(Received Sep. 26, 2007; accepted Dec. 28, 2007)

* Corresponding author